

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

MIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY SPRAWOM POLSKIEGO PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO, WYDAWANY STARANIEM CHEMICZNEGO INSTYTUTU BADAWCZEGO I POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO Z ZASIŁKIEM WYDZIAŁU NAUKI MINISTERSTWA WYZNAŃ RELIGIJNYCH I OŚWIECENIA PUBLICZNEGO

ZESZYT 9.

LWÓW, WRZESIEŃ 1928.

ROCZNIK XII.

REDAKTOR: PROF. DR KAZIMIERZ KLING

H. BURSTIN i J. WINKLER.

BADANIA NAD BENZYNĄ WYTRĄCAJĄCĄ T. ZW. ASFALT TWARDY (ASFALTENY) Z OLEJÓW MINERALNYCH.

Do oznaczenia t. zw. asfaltu twardego w olejach mineralnych przepisuje Holde¹⁾ benzynę o następujących własnościach:

1) $d_{15} = 0.695 - 0.705$,

2) granice wrzenia: $65^{\circ} - 95^{\circ}$, przy nieprzerwanej destylacji z nasadką Le Bel-Henningera o dł. 40 cm.

3) benzyna powinna być wolna od zanieczyszczeń, bezbarwna i może zawierać najwyżej 2% części rozpuszczalnych w mieszaninie: 80 części 96%owego H_2SO_4 i 20 części dymiącego H_2SO_4 (o zawartości 20% SO_3) po 4-godzinnem mieszananiu.

Benzyzna o powyższych własnościach nie zawiera zupełnie węglowodorów nienasyconych i aromatycznych, zaś najwyżej wdg. badań Holdego²⁾ 8—12% węgl. naftenowych. Innemi słowy, benzyna wytrącająca asfalt twardy (asfalteny) powinna składać się z praktycznie czystych nasyconych węgl. alifatycznych wrzących w granicach 65 do 95° . — Jak dalej wznika z jego pracy³⁾ owa 8—12% zawartość węgl. naftenowych, jest to poniekąd malum necessarium spowodowane tem, że nawet najlepsza ropa pensylwańska zawiera nieco naftenów, których jak wiadomo nie można usunąć na drodze rafinacyjnej. — Polegając na wymogach Holdego przyjęto w Europie jako benzynę wzorcową, fabrykowaną przez firmę Kahlbaum pod nazwą benzyny normalnej. — I tak

¹⁾ D. Holde Kohlenwasserstofföle u. Fette, 6 wyd., str. 135.

²⁾ D. Holde Chem. Ztg. 38. 241, 265 (1914).

³⁾ Loc. cit.

w najnowszych przepisach włoskich ¹⁾ odnoszących się do benzyny wytrącającej asfalt twardy znajdujemy te same normy.

Oprócz specyfikacji Holdego, przepisy amerykańskie ²⁾ podają następujące własności dla benzyny wytrącającej:

$$d_{15} = 0.695 - 0.705,$$

pocz. wrzenia A. S. T. M. = 45° — 55° C,

koniec wrzenia A. S. T. M. = 120° C.

Są one o wiele mniej ściśle niż u Holdego, ponieważ cały szereg benzyn o różnym składzie chemicznym i różnej sile wytrącającej asfalt twardy, może mieć powyższe własności.

Pozatem innych przepisów dla benzyny wytrącającej we fachowej literaturze niema.

W Polsce komisja normalizacyjna ³⁾ przyjęła do czasu wprowadzenia polskiego typu benzyny wytrącającej jako wzorzec, benzynę normalną Kahlbauma.

Jak wspomnieliśmy niejako monopolistyczny wyrób benzyny wytrącającej (normalnej) posiada firma C. A. F. Kahlbaum Berlin-Adlershof, która przypuszczalnie ze specjalnej pensylwańskiej benzyny przez staranną rafinację uzyskuje żądany produkt. — W Polsce, o ile nam wiadomo, żadna firma podobnej benzyny nie fabrykuje, tak, że jesteśmy skazani na wyłączne stosowanie benzyny normalnej Kahlbauma, co dla kraju, który sam produkuje przetwory ropne, jest poniekąd dziwne i nienaturalne. — Jeśli jeszcze zważymy, że oznaczenie asfaltu w olejach mineralnych należy w laboratorium naftowym do najczęstszych, przyczem niedokładne oznaczenie ⁴⁾ może powodować nieprzyjemne skutki, dalej, że każde pojedyncze oznaczenie wymaga nawet do 700 cm³ benzyny, kosztującej około 1 dol. za 1 kg, wówczas zrozumiemy, że w interesie polskiego przemysłu naftowego leżało wynaleźć surowiec i metodę fabrykacji benzyny wytrącającej odpowiadającej ściśle postulatowi Holdego.

Wychodząc z tego założenia postawiliśmy sobie za zadanie opracowanie sposobu fabrykacji benzyny wytrącającej, odpowiadającej ściśle benzynie normalnej Kahlbauma, tak co do własności przepisanych przez Holdego, jak i siły wytrącającej asfalt twardy z olejów mineralnych. — W tym celu oryginalną benzynę Kahlbauma poddaliśmy rozbirowi chemicznemu, przyczem znaleźliśmy:

1) $d_{15} = 0.7000$

2) $n_{20} = 1.3965$

3) p. anilinowy = 59.5° C

¹⁾ Tagl. Ber. Petroleumind. z. 83. 1928 (6. IV).

²⁾ United State Government Specification for lubricants and Liquid Fuels and method for testing — Washington 1924, p. 73, method 310. 1. — Precipitation number.

³⁾ Produkty Naftowe, normy i metody badania, Lwów 1927, str. 12. Nakładem Krajowego Towarzystwa Naftowego we Lwowie.

⁴⁾ Przy złej benzynie wyniki są z reguły za niskie.

4) destylacja z nasadką Le Bel-Henningera 59/64

do 65° . . .	0·0 ⁰ / ₀
70 . . .	20 "
75 . . .	51 "
80 . . .	78 "
85 . . .	87 "
90 . . .	95 "
92° . . .	97·5 ⁰ / ₀

5) benzyna analizowana wdg. metody Riesenfelda i Bandtego¹⁾

zawiera:	⁰ / ₀ węgl. nienasyconych	—	0·0 ⁰ / ₀
	⁰ / ₀ węgl. aromatycznych	—	0·5 ⁰ / ₀
	⁰ / ₀ węgl. naftenowych	—	29·0 ⁰ / ₀
	⁰ / ₀ węgl. nas. alif.	—	70·5 ⁰ / ₀

6) liczba rafinacyjna, t. j. ⁰/₀ części rozp. w mieszaninie 80 części H_2SO_3 66° Bé i 20 części dym. H_2SO_4 (o zawart. 20⁰/₀ SO_3) = 0·5⁰/₀.

7) części aromatycznych oznaczonych metodą Hessa = 0·5⁰/₀,

8) wytrąca asfalt z oleju I. = 2·81⁰/₀ — z oleju II. = 0·03⁰/₀ — z oleju III. = 0·25⁰/₀.

Metody badania były następujące:

ad 2) współczynnik załamania (n_{20}) oznaczaliśmy cechowanym refraktometrem Abbego firmy Zeiss.

ad 3) punkt anilinowy²⁾ oznaczaliśmy w następujący sposób: do naczynka próżniowego Zukowa, zaopatrzonego w dopasowany korek, przez który przechodzi dokładnie cechowany termometr z podziałką na 0·1° C i małe druciane mieszadelko, wprowadziliśmy cechowaną pipetą 10 cm^3 bezwodnej, świeżo destylowanej, chemicznie czystej aniliny³⁾ i 10 cm^3 badanej starannie osuszonej benzyny, i po zakorkowaniu umieściliśmy naczynko próżniowe w łaźni wodnej zaopatrzonej w mieszadło i ogrzanej do temperatury około 80° C. Zanurzenie wynosiło około 8/10 wysokości naczynka. Od czasu do czasu mieszałyśmy drucianem mieszadelkiem zawartość naczynka. Skoro nastąpiło zupełnie jednorodne rozpuszczenie się benzyny w anilinie, co w naszym wypadku miało miejsce około 60°, wyjęliśmy naczynko z łaźni i wstawiliśmy do drugiej łaźni wodnej ogrzanej na około 40° C. Teraz przy ustawicznym mieszananiu pozwoliliśmy zawartości naczynka powolnie ostygąć. Szybkość ostygania wynosiła około 1° C/5 minut. Punktem anilinowym jest ta temperatura odczytana na wewnętrznym termometrze, przy której następuje przy ustawicznym mieszananiu zmętnienie dotąd klarownej cieczy, tak, że kulka termometru staje się niewidoczna.

¹⁾ Erdöl und Teer, 9, (1927).

²⁾ Chavanne et Simon, Compt. rend, 168, 1111–14 (1919).

³⁾ Do wszystkich oznaczeń użyto tej samej aniliny (anil. puriss. E. Merck), którą suszono z K_2CO_3 i destylowano przed stosowaniem. — Przy anilinie już zabarwionej, starej wypadają wyniki z reguły o 1–2° C za wysokie.

ad 4) Ponieważ Holde poza deflegmatorem Le Bel-Henningera nie przepisuje ani pojemności kolby destylacyjnej, ani ilości plynu, ani szybkości destylacji, postąpiliśmy następująco przy wszystkich oznaczeniach granic wrzenia:

Pojemność kolby jenańskiej z okrągłym dnem wynosiła 400 cm^3 , użyto benzyny 200 cm^3 , oddalenie początkowej powierzchni benzyny od rurki odprowadzającej 42 cm , termometr przepisany do destylacji wdg. Englera, chłodnica Englera. Odbierano do cechowanej mensurki na 200 cm^3 z pomocą co 1 cm^3 , szybkość destylacji 3 krople na sekundę.

ad 5) Rozbiór chemiczny benzyny wykonaliśmy wdg. metody Riesenfelda i Bandtego¹⁾. Przy oznaczaniu zawartości węgl. naftenowych obok węgl. nasyconych alifatycznych, przyjęliśmy za autorami punkt anilinowy 70°C , odpowiadający wszystkim nas. węgl. alifatycznym, zaś każda depresja o 0.3°C odpowiadała 1% węgl. naftenowych. Więc np. znaleziony punkt anilinowy 61.3°C odpowiada: 70°C mniej $61.3^\circ\text{C} = 8.7^\circ\text{C}$, czyli: $8.7 : 0.3 = 29\%$ węgl. naftenowych.

ad 6) Przy liczbie rafinacyjnej²⁾ Holde nie podaje stosunku mieszaniny kwasu do badanej benzyny, co wcale nie jest rzeczą obojętną, gdyż jak przekonaliśmy się, inny wynik otrzymuje się stosując np. jedną część mieszaniny kwasu na pięć cz. benzyny, niż jedną cz. mies. kwasu na jedną cz. benzyny. — W pierwszym wypadku przy benzynie Kahlbaum otrzymaliśmy procent części rozp. = 0% , zaś w drugim = 0.5% . — Z drugiej strony zauważyliśmy, że zupełnie niepotrzebnem jest 4-godz. mieszanie, gdyż już po pół godzinem otrzymuje się maksimum rozpuszczenia. — Z tego powodu podajemy następujący sposób oznaczania:

Do rurki z doszlifowanym korkiem, kalibrowanej na 0.1 cm^3 , o pojemności $50-60\text{ cm}^3$ waliśmy 20 cm^3 podanej mieszaniny kwasu i 20 cm^3 badanej benzyny i mieszaliśmy zawartość w ten sposób, że przytrzymując korek palcami raz na sekundę odwracaliśmy rurkę. — Czas trwania mieszania przy temp. pokojowej wynosił pół godziny. — Po odstaniu się przez noc odczytuje się przyrost objętości kwasu, mnoży przez 5 i otrzymuje w ten sposób procent części rozpuszczalnych (liczbę rafinacyjną).

ad 8) Do oznaczania asfaltu twardego (w ciągu całej pracy) stosowaliśmy:

I. olej opałowy z wysokociśnieniowej destylacji krakowej wolny od cerezyn

¹⁾ Loc. cit.

²⁾ Jak przekonaliśmy się w podręczniku D. Holdego (l. c.) podano mylnie zamiast „w 80 cz. H_2SO_4 o 66°Bé i 20 cz. dym. H_2SO_4 o zaw. $20\%\text{ SO}_3$ ”. W 80 cz. H_2SO_4 o 66°Bé i 20 cz. bezwodnego SO_3 ”. Pierwsza mieszanina odpowiada około $100\%\text{ H}_2\text{SO}_4$, zaś druga dymiącemu H_2SO_4 z zawartością $20\%\text{ SO}_3$. Że jest to błąd świadczy o tem po pierwsze fakt, że w przepisach włoskich (l. c.) podano już dobrze skład mieszaniny (t. zn. jak my ją podajemy), po drugie tak silna mieszanina kwasu rozpuszcza z norm. benz. Kahlbaum aż 16% , co jest sprzeczne z przepisami.

i miękkiego asfaltu a zawierający, jak stwierdziliśmy, poważny procent asfaltu twardego;

II. olej cylindrowy dla przegrzanej pary, zawierający tylko ślady asfaltu;

III. olej cylindrowy o zapalności 240—250° C.

W wypadku I. użyliśmy do badania 5 g oleju, zaś w II. i III. 10 g. Każdy wynik jest średnią z 3-ch odznaczeń. Również przy wszystkich dalszych oznaczeniach asfaltu przy pomocy różnych benzyn wytrącających równolegle z badaną benzyną oznaczało się kontrolnie z benzyną normalną Kahlbauma. Pozatem sam tok oznaczenia ściśle wdg. Holdego VI wydanie str. 106.

Jak widzimy z podanej analizy benzyna Kahlbauma odpowiada dobrze wymogom Holdego co do: d_{15} , granic wrzenia i liczby rafinacyjnej. — Obok tych 3-ch prób wprowadziliśmy jeszcze:

1. oznaczenie współczynnika załamania,
2. oznaczenie punktu anilinowego,
3. rozbiór chemiczny wdg. Riesefeld-Bandtego.

Oznaczenie współczynnika załamania pozwala nam w bardzo krótkim czasie (1 minuta) poznać, czy badana benzyna zawiera oprócz węglowodorów nasyconych alifatycznych jeszcze węgl. naftenowe lub aromatyczne. — Mianowicie współczynnik załamania n_{20} dla wszystkich nasyconych węgl. alifatycznych znajdujących się w benzynie wytrącającej (jak wynika z podanej tablica I) jest mniejszy od 1.4, zaś dla węgl. naftenowych i aromatycznych większy od 1.4.

Tablica I. Nasycone węglowodory alifatyczne.

N a z w a :	Wzór chemiczny	Temperat. wrzenia	d_{15}	n_{20}
1. metyldwuetylometan	$\begin{array}{l} CH_3 \cdot CH_2 \\ CH_3 \cdot CH_2 \end{array} \rangle CH \cdot CH_3$	64° C	0.6800	1,3790
2. <i>n</i> -heksan	$CH_3 (CH_2)_4 CH_3$	69° C	0.6640	1,3754
3. trójmetylopropylometan	$(CH_3)_3 \cdot C \cdot C_3H_7$	78° C	0.6790	—
4. tetrametylopropan	$\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array} \rangle CH \cdot CH_2 \cdot \begin{array}{l} CH \\ CH \end{array} \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array}$	83—84° C	0.6840	1,3850
5. 2-metyloheksan	$\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array} \rangle CH \cdot (CH_2)_4 \cdot CH_3$	90° C	0.7067	—
6. <i>n</i> -heptan	$CH_3 \cdot (CH_2)_5 \cdot CH_3$	98° C	0.6890	1,3890

Tabela II. Węglowodory naftenowe i aromatyczne.

Nazwa:	Wzór chemiczny	Temperat. wrzenia	d_{15}	n_{20}
1. metylocyklopentan	$CH_2 \cdot C_5H_9$	72° C	0.749	1,4101
2. cykloheksan	C_6H_{12}	80° C	0.781	1,4240
3. benzol	C_6H_6	80° C	0.879	1,5015

W ten sposób n_{20} obok d_{15} pozwala zorientować się co do składu danej benzyny.

Jeszcze dokładniej może określić benzynę wytrącającą oznaczenie punktu anilinowego. — Mianowicie wszystkie węglowodory aromatyczne, nienasycone i naftenowe, zawarte w benzynie wytrącającej, obniżają jej punkt anilinowy. — Najsilniej czynią to węglowodory aromatyczne, dalej nienasycone, najslabiej jeszcze naftenowe. — Jeżeli dobra liczba rafinacyjna wyklucza już zawartość węglowodorów nienasyconych i aromatycznych, to oznaczenie punktu anilinowego pozwala nam określić zawartość węgl. naftenowych w benzynie i tem samym z góry scharakteryzować jej dobroć.

Mając już dokładny obraz własności benzyny normalnej Kahlbauma, zajęliśmy się z kolei wynalezieniem odpowiedniego surowca.

I. Próby otrzymania benzyny wytrącającej z ropy borysławskiej:

Benzynę lekką z ropy borysławskiej frakcjonowano dwukrotnie na kolumnie rektyfikacyjnej (pojemność kotła około 40 kg, wysokość kolumny wypełnionej pierścieniami Raschiga 6 m, szybkość rektyfikacji 4 l/godz. przyczem otrzymano surową benzynę o następujących własnościach:

- 1) $d_{15} = 0,7208$
- 2) $n_{20} = 1,4075$
- 3) p. anil. = 46·5° C
- 4) destyl. z nas. Le Bel-Henningera 58/63 do 65° 1%
- 70° 30
- 75° 70
- 80° 80
- 85° 85
- 90° 93
- 95° 97%

90	93%
95°	97%

III. Rafinacja: surową benzynę rafinowano:

5 ⁰ / ₀ —96 ⁰ / ₀ -ego	H_2SO_4		
3×10 ⁰ / ₀ —dym.	„	(zaw. 20 ⁰ / ₀ SO_3)	
20 ⁰ / ₀ — „	„	„	przy temperaturze 40° C
5 ⁰ / ₀ —96 ⁰ / ₀ -ego	„		

Własności tak wyrafinowanej benzyny:

- 1) $d_{15} = 0,7122$
- 2) $n_{20} = 1,4023$
- 3) p. anil. = 53·4° C
- 4) 57/64 do 65° 0·5⁰/₀
 70 26
 75 67
 80 83
 85 86
 90 92
 95° 98⁰/₀

IV. Rafinacja: surową benzynę rafinowano:

5 ⁰ / ₀ —96 ⁰ / ₀ -ego	H_2SO_4		
3×10 ⁰ / ₀ dym.	„	(zaw. 20 ⁰ / ₀ SO_3)	
2×20 ⁰ / ₀ „	„	„	(przy temperaturze 40° C)
5 ⁰ / ₀ —96 ⁰ / ₀ -ego	„		

Własności tak wyrafinowanej benzyny:

- 1) $d_{15} = 0,7085$
- 2) $n_{20} = 1,4000$
- 3) p. anil. = 55·6° C
- 4) 59/63 do 65° 0·5⁰/₀
 70 26
 75 68
 80 82
 85 87
 90 93
 95° 97·5⁰/₀

V. Rafinacja: surową benzynę rafinowano:

5 ⁰ / ₀ —96 ⁰ / ₀ -ego	H_2SO_4		
3×10 ⁰ / ₀ —dym.	„	(zaw. 20 ⁰ / ₀ SO_3)	
3×20 ⁰ / ₀ — „	„	„	przy temperaturze 40° C
5 ⁰ / ₀ —96 ⁰ / ₀ -ego	„		

Własności tak wyrafinowanej benzyny:

- 1) $d_{15} = 0,7075$
- 2) $n_{20} = 1,3995$
- 3) p. anil. = $56,3^{\circ} \text{C}$
- 4) 60/63 do 65° $0,5^{\circ}/_0$
 70 25
 75 69
 80 84
 85 88
 90 $93,5$
 95° $97^{\circ}/_0$.

VI. Rafinacja: surową benzynę rafinowano:

- $5^{\circ}/_0 - 96^{\circ}/_0$ -ego H_2SO_4
 $3 \times 10^{\circ}/_0$ —dym. „ (zaw. $20^{\circ}/_0 \text{SO}_3$)
 $3 \times 20^{\circ}/_0$ „ „ „ „ przy temperaturze 40°C
 $20^{\circ}/_0$ „ „ „ „ + $2,5^{\circ}/_0 \text{P}_2\text{O}_5$
 $5^{\circ}/_0 - 96^{\circ}/_0$ -ego „

Własności tak wyrafinowanej benzyny:

- 1) $d_{15} = 0,7072$
- 2) $n_{20} = 1,3990$
- 3) p. anil. = $56,5^{\circ}/_0 \text{C}$
- 4) 55/65 do 65° $0^{\circ}/_0$
 70 24
 75 70
 80 86
 85 89
 90 $92,5$
 95° $97,5^{\circ}/_0$.

VII. Rafinacja: surową benzynę rafinowano:

- $5^{\circ}/_0 - 96^{\circ}/_0$ -ego H_2SO_4
 $3 \times 10^{\circ}/_0$ —dym. „ (zaw. $20^{\circ}/_0 \text{SO}_3$)
 $3 \times 20^{\circ}/_0$ „ „ „ „ przy temperaturze 40°C
 $20^{\circ}/_0$ (miesz. 1 cz. stęż. HNO_3 + 2 cz. $96^{\circ}/_0 \text{H}_2\text{SO}_4$)
 $2 \times 5^{\circ}/_0 - 96^{\circ}/_0$ -ego H_2SO_4 .

Własności ostatecznie wyrafinowanej benzyny

- 1) $d_{15} = 0,7065$
- 2) $n_{20} = 1,3982$
- 3) p. anil. = $56,9^{\circ} \text{C}$
- 4) 58/65 do 65° $0^{\circ}/_0$

70	24 ⁰ / ₀
75	68
80	83·5
85	87
90	93
95 ⁰	97 ⁰ / ₀

5) analizowana wdg. Riesenfeld-Bandtego zawiera:

węgl. nienas.	0 ⁰ / ₀
węgl. arom.	0·5 ⁰ / ₀
węgl. naft.	40 ⁰ / ₀
węgl. anil.	59·5 ⁰ / ₀

6) liczba rafinacyjna . . . = 0·6⁰/₀

7) ⁰/₀ arom. wdg. Hessa = 0·5⁰/₀

8) wytrąca asfalt: z oleju Nr. I 2·74⁰/₀

z oleju Nr. II 0· - ⁰/₀

z oleju Nr. III 0·1 ⁰/₀

Widzimy z powyższego zestawienia, że z benzyny borysławskiej w żaden sposób nie można uzyskać benzyny wytrącającej, odpowiadającej przepisom Holdego. Przez wyczerpującą rafinację można było zupełnie usunąć węglowodory nienasycone i aromatyczne z wyjątkiem węgl. naftenowych, których procent bezwzględny jest jeszcze większy, niż w surowej benzynie. Ciekawem jest też stwierdzenie, że z oleju I surowa benzyna (zawierająca 18⁰/₀ węgl. arom.) wytrąca 2·41⁰/₀, zaś tak silnie wyrafinowana benzyna tylko 2·74⁰/₀.

Z kolei zbadano 6 benzyn z różnych rop polskich, z których pięć nie dało również dodatniego wyniku. Tylko z jednej udało się uzyskać benzynę odpowiadającą przepisom Holdego. Podamy tutaj wyłącznie wyniki z ostatniej nadającej się ropy, gdyż poprzednie nie są ciekawe i nic nowego nie przyniosły. Zaznaczamy tylko, że tok pracy w dalszym ciągu uprościliśmy sobie w tym kierunku, iż zamiast wykonywać całą serję rafinacji tej samej benzyny, rafinowano tylko jedną porcję, zaś po każdym kwaszeniu odbierano próbkę, ługowano i oznaczano własności (d_{15} , n_{20} i p. anil.) celem przekonania się, czy dalsza rafinacja polepsza własności benzyny, czy już nie. Również temperatura rafinacji nie przekraczała 20°C.

II. Ropa Grabownicka.

Surową benzynę, podobnie jak poprzednie zrektyfikowano na tej samej kolumnie, przy czem rektyfikat miał następujące własności:

1) $d_{15} = 0,710$

2) $n_{20} = 1,4030$

3) p. anil. = 53·9⁰ C

4) destyl. z nasadką 56/64 do 65₀ 1⁰/₀

70 28

75	65 ^{0/0}
80	82
85	92
90	96
93 ⁰	98 ^{0/0}

5) wytrąca asfalt: z oleju Nr. I 2·66^{0/0}
 „ „ II 0^{0/0}.

Rafinowano:

5^{0/0}—95^{0/0}-ego H_2SO_4

2×10^{0/0}—dym. „ (zaw. 20^{0/0} SO_3) własności:

- 1) $d_{15} = 0,7052$
- 2) $n_{20} = 1,3980$
- 3) p. anil. = 55·7^o C

20^{0/0} „ „ „ własności:

- 1) $d_{15} = 0,7025$
- 2) $n_{20} = 1,3973$
- 3) p. anil. = 57·4^o C

20^{0/0} „ „ „ własności:

- 1) $d_{15} = 0,7005$
- 2) $n_{20} = 1,3966$
- 3) p. anil. = 58·1^o C

20^{0/0} „ „ „ własności:

- 1) $d_{15} = 0,6985$
- 2) $n_{20} = 1,3960$
- 3) p. anil. = 58·9^o C

20^{0/0} „ „ „ własności:

- 1) $d_{15} = 0,6976$
- 2) $n_{20} = 1,3956$
- 3) p. anil. = 59·4^o C

5^{0/0}—96^{0/0}-ego H_2SO_4 .

Własności ostatecznie wyrafinowanej benzyny:

- 1) $d_{15} = 0,6974$
- 2) $n_{20} = 1,3950$
- 3) p. anil. = 59·5^o C

4) destyl. z nasadką 57/63 do 65^o 0·5^{0/0}

70	27
75	62
80	80
85	88
90	95
94 ^o	98 ^{0/0}

5) analizowana wdg. Riesenfelda-Bandtego zawiera:

- węgl. nienas. . . . 0·0^o/_o
 węgl. arom. . . . 0·6^o/_o
 węgl. naft. . . . 28·7^o/_o
 węgl. anil. . . . 70·7^o/_o
- 6) liczba rafinacyjna . . . = 0·7^o/_o
 7) ^o/_o arom. wdg. Hessa = 0·8^o/_o
 8) wytrąca asfalt: z oleju Nr. I 2·83^o/_o
 " " II 0·035^o/_o
 " " III 0·24^o/_o

Dopiero powyższa benzyna zupełnie odpowiada benzynie Kahlbauma tak co do własności, składu chemicznego jak i siły wytrącającej asfalt.

Właściwie rozwiązaliśmy postawione sobie zadanie. Niestety jednak produkcja ropy tej jest bardzo mała, zaś wydatek benzyny już rafinowanej wypada poniżej 1^o/_o licząc na ropę. Z tego powodu rozszerzyliśmy nasze badania na benzyny innego pochodzenia, których produkcja w Polsce jest bez porównania znaczniejsza.

III. Benzyna wytrącająca z naturalnej gazoliny borysławskiej¹⁾

Należało się spodziewać, że gazolina borysławska nie da lepszego wyniku od benzyny borysławskiej. Tymczasem ku naszemu zdumieniu już pierwsze próby wykazały, że benzyna wytrącająca jest znakomitej jakości.

Surową gazolinę zrektyfikowano już poprzednio. Wydatek benzyny wynosił 20—25^o/_o, licząc na gazolinę. Własności surowej benzyny:

- 1) $d_{15} = 0,709$
 2) $n_{20} = 1,4020$
 3) p. anil. = 51·6^o C
 4) 52/61 do 65^o 1^o/_o
 70 42
 75 71
 80 85
 85 92
 90 96
 93^o 98^o/_o

Rafinowano:

5^o/_o—96^o/_o-ego H_2SO_4

2×10^o/_o—dym. „ (zaw. 20^o/_o SO_3)

własności:

$d_{15} = 0,703$

$n_{20} = 1,3982$

p. anil. = 57·1^o C

¹⁾ Zgłoszone do ochrony patentowej.

20 ⁰ / ₀ —dym. H_2SO_4 (zaw. 20 ⁰ / ₀ SO_3)	własności:
	d_{15} = 0,701
	n_{20} = 1,3975
	p. anil. = 57·8 C
20 ⁰ / ₀ " " "	własności:
	d_{15} = 0,6995
	n_{20} = 1,3968
	p. anil. = 58·5 C
20 ⁰ / ₀ " " "	własności:
	d_{15} = 0,6980
	n_{20} = 1,3958
	p. anil. = 59·3 C
20 ⁰ / ₀ " " "	własności:
	d_{15} = 0,6979
	n_{20} = 1,3955
	p. anil. = 59·4 ⁰ C

5⁰/₀—96⁰/₀-ego H_2SO_4

Własności ostatecznie wyrafinowanej benzyny:

- 1) d_{15} = 0,6978
- 2) n_{20} = 1,3955
- 3) p. anil. = 59·4⁰C
- 4) destyl. z nasad. 52/64 do 65⁰ 0·5⁰/₀
 70 38
 75 69
 80 83
 85 90
 90 94
 94⁰ 98⁰/₀

5) analiz. wdg. Riesenfelda-Bandtego:

- węgl. nienas. . = 0⁰/₀
 węgl. arom. . = 0·4⁰/₀
 węgl. naft. . . = 30⁰/₀
 węgl. alif. . . = 69·6⁰/₀

6) liczba rafinacyjna . . = 0·6⁰/₀

7) ⁰/₀ arom. wdg. Hessa = 0·5⁰/₀

8) wytrąca asfalt: z oleju Nr. I = 2·84⁰/₀
 " " II = 0·025⁰/₀
 " " III = 0·26⁰/₀.

Podane własności wskazują, że benzyna wytrącająca z gazoliny jest w równej mierze dobra co Kahlbaumowska. Jesteśmy przekonani, że z każdej innej gazoliny naturalnej da się uzyskać również dobra benzyna, kto wie czy nie lepsza, zwłaszcza z szybów produkujących tylko mokry gaz, lub terenów naftowych, produkujących ropę bardziej alifatyczną niż borysławska.

IV. Benzyna wytrącająca z benzyny rozkładowej¹⁾.

Przy całkiem innym temacie zauważyliśmy swego czasu, że benzyna z systemu krakowania we fazie ciekłej zawiera stosunkowo bardzo mały procent węglowodorów naftenowych. Mianowicie benzyna o nast. własnościach analizowana wdg. Riesenfelda-Bandtego składała się:

ciężar właściwy	0.736	węgl. nienas.	= 28·2 ⁰ / ₀
gran. wrzenia	50—190° C	węgl. arom.	= 12·9 ⁰ / ₀
		węgl. naft.	= 7·6 ⁰ / ₀
		węgl. alif.	= 51·3 ⁰ / ₀

Równocześnie zauważyliśmy wtedy, że znaczna część powyższych węglowodorów jest zawarta we frakcjach powyżej 100°C. Ponieważ zaś węglowodory nienasycone i aromatyczne dają się (jak w poprzednich przykładach wykazaliśmy) zupełnie usunąć, spodziewaliśmy się uzyskać z tej benzyny praktycznie czysto alifatyczną benzynę wytrącającą. Surową benzynę rozkładową zrektyfikowano jak poprzednio i uzyskano produkt o następujących własnościach:

- 1) $d_{15} = 0,703$
- 1) $n_{20} = 1,4010$
- 3) p. anil. = 46·9° C
- 4) 48 56 do 65₀ 4⁰/₀
- 70 29
- 75 52
- 80 71·5
- 85 78
- 90 88
- 95⁰ 93⁰/₀

Rafinowano:

- 10⁰/₀—85⁰/₀-ego H_2SO_4
- 20⁰/₀— „ „
- 2×10⁰/₀—96⁰/₀-ego „
- 3×20⁰/₀—dym. „ (zaw. 20⁰/₀ SO_3)
- 2× 5⁰/₀—96⁰/₀-ego „

Tak wyrafinowaną benzynę starannie zrektyfikowano (ze względu na to, że węgl. nienasycone przeważnie polimeryzują się na wyżej wrzące węglowodory) i odebrano frakcję od 65 do 95°C.

Własności gotowego produktu:

- 1) $d_{15} = 0,6860$
- 2) $n_{20} = 1,3910$
- 3) p. anil. = 64·2° C
- 4) 53 62 do 65⁰ 1⁰/₀
- 70 22
- 75 47

¹⁾ Zgłoszone do ochrony patentowej.

80°	68 ⁰ / ₀
85	84
90	91
95	96·5 ⁰ / ₀

5) anal. wdg. Riesenfelda-Bandtego zawiera:

węgl. nienas. . . .	= 0 ⁰ / ₀
węgl. arom. . . .	= 0·5 ⁰ / ₀
węgl. naft. . . .	= 18 ⁰ / ₀
węgl. paraf. . . .	= 81·5 ⁰ / ₀

6) liczba rafinacyjna . . = 0·5⁰/₀

7) ⁰/₀ arom. wdg. Hessa = 0⁰/₀

8) wytrąca asfalt: z oleju Nr. I . . . 3·23⁰/₀

„ „ II . . . 0·16⁰/₀

„ „ III . . . 0·31⁰/₀

W dalszym ciągu 300 cm³ tej benzyny rozfrakcjonowano z nasadką Le Bel Henningera i zbierano co 5°C oddzielnie frakcje o następujących własnościach:

I. Frakcja (64°—70°) . . . 19 = własności:	d_{15}	= 0,673
	n_{20}	= 1,3850
	p. anil.	= 64·3° C
II. Frakcja (70°—75°) . . . 25 ⁰ / ₆ = własności:	d_{15}	= 0,680
	n_{20}	= 1,3883
	p. anil.	= 63·7° C
III. Frakcja (75°—80°) . . . 28 ⁰ / ₀ = własności:	d_{15}	= 0,686
	n_{20}	= 1,3912
	p. anil.	= 63·2° C
IV. Frakcja (80°—85°) . . . 14 ⁰ / ₀ = własności:	d_{15}	= 0,694
	n_{20}	= 1,3980
	p. anil.	= 62·8° C
V. Frakcja (85°—90°) . . . 5 ⁰ / ₀ = własności:	d_{15}	= 0,696
	n_{20}	= 1,3980
	p. anil.	= 63·0° C
VI. Frakcja (90°—95°) . . . 5·5 ⁰ / ₀ = własności:	d_{15}	= 0,700
	n_{20}	= 1,4000
	p. anil.	= 63·1° C

Powyższe dane wskazują, że otrzymana benzyna wytrącająca ma pierwszorzędne własności, przyczem o wiele więcej asfaltu wytrąca niż Kahlbaumowska. Odpowiada ona również lepiej postulatowi D. Holdego, gdyż jest złożona prawie wyłącznie z nasyconych węglowodorów alifatycznych. I tak p. anil. tej benzyny jest o 5°C wyższy od benzyny normalnej Kahlbauma. O wiele niższy ciężar właściwy (poniżej norm przepisanych) i n_{20} wcale nie wynika z zawartości większego procentu części niżej wrzących.

Przeciwnie powyższa benzyna ma do 80° . . . 68% , podczas gdy benzyna Kahlbauma (o $d_{15} = 0.7000$) ma do 80° . . . 78% , a więc o wiele więcej. Równocześnie własności poszczególnych frakcyj odbieranych co 5°C wskazują, że żadna z nich niema d_{15} większego od 0.7000 i n_{20} większego od 1.4000, a więc, jeżeli porównamy powyższe dane z tabelą I i II, wówczas zauważymy, że prawie wyłącznie mogą się tutaj znajdować nasycone węgl. alifatyczne, a tylko w znikomej ilości węgl. naftenowe. Dla porównania podamy własności odpowiednich frakcyj z benzyny Kahlbauma znalezione przez D. Holdego¹⁾.

Ciężar właściwy badanej przez niego benzyny 0.7000, 300 cm^3 frakcjonowano z nasadką Le Bel-Henningera i odebrano frakcje:

I-sza frakcja	—	(64° — 70°)	. . .	22.5%	. . .	$d_{15} = 0.6847$
II-ga	„	(70° — 72.1°)	. . .	33.1%	. . .	„ 0.6883
III-cia	„	(72.1° — 75°)	. . .	16.7%	. . .	„ 0.6951
IV-ta	„	(75° — 80°)	. . .	10.5%	. . .	„ 0.7015
V-ta	„	(80° — 85°)	. . .	7.2%	. . .	„ 0.7155
VI-ta	„	(85° — 92°)	. . .	4.5%	. . .	„ 0.7302

Jak więc widzimy, ostatnie 22.2% (od 75° — 92°) mają ciężar właściwy o wiele wyższy od 0.700 (średnio o 0.720), podczas gdy przy naszej ostatniej benzynie wynosi ciężar frakcji 75° — 90° tylko 0.692.

Już przy analizie benzyny Kahlbauma zauważyliśmy pewną sprzeczność między procentem węgl. naftenowych metodą Riesenfelda-Bandtego, a ilością obliczoną dla tej benzyny przez Holdego (l. c.) Mianowicie wdg. metody Riesenfelda-Bandtego na podstawie założeń podanych pod (5) procent węgl. wynosi 29% , zaś Holde oblicza je tylko na 8 — 12% . Również dla naszej ostatniej benzyny wytrącającej, metoda Riesenfelda-Bandtego, daje procent węgl. naftenowych = 18% , zaś wdg. naszych obliczeń jest możliwa zawartość najwyżej 2 — 3% węgl. naftenowych. Jest bowiem rzeczą wykluczoną, aby powyższa benzyna (której wszystkie frakcje mają d_{15} mniejsze od 0.700 i n_{20} mniejszy od 1.400) mogła zawierać aż 18% węgl. naftenowych. Przyjmując bowiem średni ciężar nasyconych węgl. alifatycznych, za 0.683, zaś węgl. naft. 0.765, (patrz tabela I i II) otrzymamy przy 18% węgl. naftenowych przeciętny $d_{15} = 0.697$, a więc o 0.011 wyższy od rzeczywistego.

Uważamy, że podany²⁾ dla czystych nasyconych węgl. alifatycznych punkt anilinowy równy 70°C jest za wysoki. Stoi on zresztą w sprzeczności z wynikami podanymi przez D. Keyesa i H. Hillebranda³⁾, którzy badając krytyczną temperaturę rozpuszczenia dla aniliny i *n*-heksanu (przy równym stosunku obu płynów) znajdują punkt anilinowy równy około 61°C .

¹⁾ Chem. Ztg., 214, 1914.

²⁾ G. Chavanne i J. Simon: Compt. rend. 168, 1111—14. (1919).

³⁾ J. Am. Chem. Soc. 39. 21126—37. (1917).

Przez nas oznaczony punkt anilinowy wynosi na:

- 1) *n*-pentanie = 64.5°C
- 2) *n*-heksanie = 64.6°C
- 3) *n*-heptanie = 65.1°C

Możemy przyjąć, że punkt anilinowy wszystkich nasyconych węglowodorów alifatycznych, wrzących od 65° do 95°C, leży przy temperaturze 65°C. Wobec tego odpowiedni skład benzyn zmieni się następująco:

- 1) benzyna z Kahlhauma . . węgl. naft. = 12% (zgodnie z Holdem)
- 2) „ boryśl. „ „ = 23%
- 3) „ z ropy F. „ „ = 11.7%
- 4) „ z gazoliny „ „ = 13%
- 5) „ z benz. krakow. „ „ = 3%

Na tem ukończyliśmy naszą pracę, gdyż udało nam się uzyskać:

I. Dwie benzyny wytrącające, dentyczne co do składu własności z benzyną Kahlbauma.

II. Jedną benzynę wytrącającą złożoną praktycznie z czystych nasyconych węgl. alifatycznych o znacznie większej sile wytrącającej asfalt.

Opierając się na podstawowym postulatcie Holdęgo, że jako benzynę wytrącającą asfalt twardy (asfalteny) należy uważać frakcję możliwie nasyconych węgl. alifatycznych, wrzącą od 65° do 95°C, proponujemy¹⁾ dla benzyny wytrącającej asfalt twardy z olejów mineralnych następujące kryteria:

- 1) $d_{15} = 0.685$ do 0.695 (zamiast $0.695 - 0.705$).
- 2) gr. wrzenia = 65° — 95°C (przy dest. z nasadką Le Bel-Henningera).
- 3) liczba rafinacyjna maksymalnie do 2%.
- 4) n_{20} mniejsze od 1,3950.
- 5) p. anilinowy większy od 64°C²⁾.
- 6) Chcąc uniknąć przewagi lekkich węglowodorów wrzących od 65—80° przepisujemy aby od 65 do 80° C przechodziło maks. do 70%.
- 7) Frakcja od 80 — 95° C ma mieć d_{15} mniejszy od 0.700 i n_{20} mniejsze niż 1,4000.

Przy tak ścisłych specyfikacjach możemy się spodziewać, że benzyna wytrącająca będzie niemniej jednolita od chemicznie jednolitego ciała (np. dawniej proponowanego heksanu) i że wyniki uzyskane będą zupełnie zgodne. Sądzymy nawet, że zbytecznem będzie przy tak zdefiniowanej benzynie jej sprawdzenie na ropie asfaltowej (jak to ma miejsce przy benzynie Kahlbauma) zwłaszcza, że jak wynika z naszych długoletnich obserwacji, zawartość asfaltu w każdej ropie ulega, jak każdy jej składnik, pewnym wahaniom.

¹⁾ Podane kryteria zostały przedłożone Polskiej Komisji Normalizacyjnej.

²⁾ Już z końcem naszej pracy otrzymaliśmy najnowsze wnioski ameryk. komisji (American Society For Testings Materials 1927 Report of Comité D—2) zawierające propozycję użycia jako kryterjum dobroci benzyny punktu anilinowego, który ma wynosić powyżej 64°C.

Gatunek benzyny	d_{15}^4	n_{20}^{20}	Punkt anil.	Destyl. z nasadką Le Bel-Henning.	Skład wdg. Riessfelda-Bandtgo (p. anil. = 65°)	Liczba rafin.	% arom. wdg. Hessa	Wytręca asfalt z oleju			
								Nr. I	Nr. II	Nr. III	
I. benzyna normalna Kahlbau-ma	0.7000	1.3965	59.5°C	59/64 do 65°	wegł. niemas. = 0% wegł. arom. = 0.5% wegł. natf. = 12% wegł. alif. = 87.5%	0.5%	0.5%	2.81%	0.03%	0.25%	
											70 . . . 20%
											75 . . . 61%
											80 . . . 78%
											85 . . . 87%
											90 . . . 95%
92 . . . 97.5%											
II. benzyna wytręcał. z ropy borysl.	0.7065	1.3982	56.9°C	58/64 do 65°	wegł. niemas. = 0.5% wegł. arom. = 0.5% wegł. natf. = 23% wegł. alif. = 76.5%	0.6%	0.5%	2.74%	0.0%	0.10%	
											70 . . . 24%
											75 . . . 69%
											80 . . . 8.9%
											85 . . . 87%
											90 . . . 93%
95 . . . 97%											
III. benzyna wytręcał. z ropy G	0.6974	1.3960	59.5°C	57/63 do 65°	wegł. niemas. = 0% wegł. arom. = 0.6% wegł. natf. = 11.7% wegł. alif. = 87.7%	0.7%	0.8%	2.83%	0.035%	0.24%	
											70 . . . 27%
											75 . . . 62%
											80 . . . 80%
											85 . . . 91%
											90 . . . 95%
94° . . . 98%											
IV. benzyna wytręcał. z gazoliny borysl.	0.6978	1.3955	59.4°C	52/64 do 65°	wegł. niemas. = 0% wegł. arom. = 0.4% wegł. natf. = 13% wegł. alif. = 86.6%	0.6%	0.5%	2.84%	0.025%	0.26%	
											70 . . . 38%
											75 . . . 70%
											80 . . . 83%
											85 . . . 90%
											90 . . . 94%
94° . . . 98%											
V. benzyna wytręcał. z benzyny krakowej	0.6860	1.3910	64.2°C	53/62 do 65°	wegł. niemas. = 0% wegł. arom. = 0.5% wegł. natf. = 3% wegł. alif. = 96.5%	0.5%	0%	3.23%	0.16%	0.31%	
											70 . . . 22%
											75 . . . 47%
											80 . . . 68%
											85 . . . 84%
											90 . . . 91%
92° . . . 95.5%											

Dla Polski, podobnie jak to ma miejsce dla benzyny normalnej Kahlbauma (kontrolowanej przez Materialprüfungsamt w Berlinie), mógłby Chemiczny Instytut Badawczy w Warszawie sprawdzać jej własności i zaopatrzyć w certyfikat, co w znacznej mierze przyczyniłoby się do jej jednolitości.

(Laboratorium chemiczne Rafinerji „Galicja“ w Drohobyczu).

Z u s a m m e n f a s s u n g.

(Untersuchungen über Asphalt-Fällungsbenzine).

Es ist den Verfassern der Nachweis gelungen, dass aus jedem Rohbenzin, welches beliebige Mengen ungesättigter und aromatischer Kohlenwasserstoffe enthält, jedoch praktisch frei ist von Naphten-Kohlenwasserstoffen, durch erschöpfende Raffination mit rauchender Schwefelsäure ein Asphalt-Fällungsbenzin hergestellt werden kann, welches den in Holdes „Kohlenwasserstofföle u. Fette s. 135“ gestellten Forderungen vollkommen genügt, und das an Asphaltfällungsvermögen das Kahlbaumsche Normalbenzin sogar übertrifft. Als besonders geeignete Ausgangsprodukte erwiesen sich Naturgasgasolin und Krackbenzin. Auf die Forderung Holdes gestützt, wonach das Fällungsbenzin eine zwischen 65° und 95° siedende und möglichst aus nur aliphatischen Kohlenwasserstoffen bestehende Benzinfraction sein soll, werden für Fällungsbenzin neue Normen vorgeschlagen u. zw.:

- 1) $d_{15} = 0.685 - 0.695$ (statt $0.695 - 0.705$).
- 2) Siedegrenzen 65°—95°, identisch mit den von Holdes angegebenen.
- 3) Raffinationszahl bis 2% „ „ „ der „ „

Um fernerhin ein möglichst genau definiertes Benzin zu erhalten, werden noch folgende Kriterien vorgeschlagen:

- 1) Anilinpunkt über 64°C.
- 2) n_{20} unter 1,3950.
- 3) Die Fraction 65°—80°C soll max. 70% des dest. Bensins betragen.
- 4) „ „ 80°—95°C „ ein sp. Gew. b. 15° unter 0.700 u. n_{20} unter 1.400 haben.

Von den untersuchten 5 Benzinen entspricht der vorgeschlagenen Normen (wie aus der Tabelle ersichtlich ist) nur das Benzin V, welches nach einem zum Patent angem. Verfahren aus Krackbenzin hergestellt wird.

W. KĄCZKOWSKI.

W SPRAWIE TRWAŁOŚCI WYFARBOWAŃ NA ŚWIATŁO ¹⁾.

Zanim przejdę do omówienia istoty krytyki mojego artykułu w tej sprawie, chciałbym się zastrzedz przeciwko wprowadzaniu do dyskusji naukowej pierwiastków polemicznych, które podnoszą wagę wyrażonego zdania chyba tylko w stosunku do niespecjalistów. Popieram dowodami: na str. 251 u góry powiedziano: Nabywca kolorowej tkaniny, płowiejącej rychło na słońcu, miałby niewielką pociechę w ustaleniu faktu, że kolor jej jest odporny na wpływ „sztucznego światła o dużem natężeniu“.

¹⁾ W. Kączkowski — Wytyczne dla badania trwałości wyfarbowań na światło, Przem. Chem. 12. 141. (1928).

E. Trepka — Oznaczenie trwałości wyfarbowań na wpływ światła, Przem. Chem. 12. 249. (1928).

Zdanie takie podrywa zupełnie powagę poruszonych tematów, gdyż przypomina anegdotę o słoniu w ogrodzie zoologicznym, którego nie zauważono. Wytwarza ono wrażenie, że w pracy mojej wszystko było logiczne, tylko założenie było złe . . . gdyż barwniki inaczej pod względem zasadniczym reagują na wpływ światła naturalnego i sztucznego. Niżej powiedziano, że indygo jest znacznie wygodniejsze jako miernik, gdyż łatwo je oznaczyć na włóknie. Nie podał jednak szanowny mój oponent, że przy tej analizie indygo otrzymuje się często wyniki odbiegającego o 25% (dwadzieścia pięć) od rzeczywistości. Tyle w odpowiedzi na akcenty polemiczne we wspomnianym artykule, choć było ich znacznie więcej. Przechodzę do odpowiedzi rzeczowej.

Pałaca sprawa znormalizowania trwałości wyfarbowań, jak należało oczekiwać, wywołuje dyskusję, która może doprowadzi do bardziej radykalnego zdefiniowania sposobów badania i do oparcia jej na lepiej uzasadnionych podstawach, niż to dotychczas miało w jakimkolwiek kraju miejsce. Sądzić by należało, że rozwiązanie zagadnienia zależy od tego, czy podstawy i założenia obranej drogi wykonawczej będą dostatecznie z punktu widzenia praktycznego odpowiadać chemicznemu charakterowi procesów odbywających się podczas płowienia wyfarbowań. Niestety chemizm płowienia nie jest jeszcze zupełnie wyjaśniony i narazie możemy mówić tylko o zbliżaniu się do teorii drogą krytycznego rozpatrzenia dotychczasowych założeń i uzupełnianiu ich nowymi spostrzeżeniami, w dalszym ciągu poszukując prawidłowego wczucia się w chemizm procesu. Jednak materiał doświadczalny jest już tak bogaty, że wolno i należy spróbować podejść do zagadnienia nie od strony czysto doświadczalnej, a od strony teoretycznej.

Zasada zastosowania do badań światła sztucznego wywołała zastrzeżenia, sformułowane w trzech punktach. Treścią pierwszego zdaje się być powątpiewanie, czy jest wogóle analogia pomiędzy działaniem na wyfarbowania światła sztucznego i naturalnego (zarówno słonecznego bezpośredniego, jak i rozсіяnego). Nie zauważono jednak dotychczas różnic w działaniu chemicznym światła w zależności od źródła samego światła. Różnice natomiast występują w zależności od długości fal emitowanych i siły światła. Każde źródło światła natomiast wysyła fale o sobie właściwych długościach. Dla kolorysty jednak nie jest ważnym, jakie promienie są przez źródło światła wysyłane, a ważnym jest jakie dochodzą niepochłonięte do naświetlanej tkaniny. Od natężenia tego światła, jak również od zawartości promieni ultrafioletowych zależy szybkość przebiegu tej reakcji fotochemicznej.

W drugim punkcie wysunięto zastrzeżenie co do możliwości znalezienia lampy odpowiadającej wszelkim wymaganiom. Licząc się z nadzwyczajną zmiennością światła słonecznego, a ściślej się wyrażając światła natu-

ralnego, naświetlającego tkaninę wyfarbowaną, sędzę że takiego światła sztucznego wogóle nie uda się znaleźć. Błędem dotychczasowych poszukiwań było to, że właśnie starano się wybrać takie źródło światła, nie zwracając uwagi na to, jak światło naturalne jest zmienne. Nie znam dokładnych pomiarów różnic w sile działania światła dziennego na wyfarbowania, wszakże kolorysty wiedzą, że światło pochmurnego dnia zimowego jest wielokrotnie słabsze od światła letniego dnia słonecznego. Tu różnice nie stanowią już setek, a niewątpliwie tysiące procentów. Zgadzam się, że i światło lampy sztucznej jest zmienne, ale różnice są nieporównanie mniejsze, a, co jest ważniejsze, są ilościowo uchwytne. Nie dość na tem: światło dzienne ma bardzo różne zabarwienie, zależnie od stanu zachmurzenia pochłaniane są fale różnej długości, a bodaj najwcześniej fale krótkie, ultrafioletowe, chemicznie najczynniejsze. Stąd bardzo poważne różnice w sile działania na wyfarbowania. Poszukując źródła światła sztucznego, należy prawdopodobnie wybierać pomiędzy lampami o widmie ciągłym (i na tem polega główna wada lampy kwarcowej) i o widmie, zawierającym fale krótkie tak samo daleko sięgające, jak w widmie słonecznym w jasny dzień letni (a może wiosenny). Oczywiście bardzo odpowiedzialnym zagadnieniem jest ustalenie różnic pomiędzy działaniem światła dziennego i sztucznego.

Trzeci punkt dotyczy spraw czysto praktycznych. Tutaj możnaby tylko zaznaczyć, że bardzo często nieporozumienia w życiu występują z przyczyny różnic w wykonywaniu badań. Jeśli ktoś chce badanie wykonywać, to nie tylko musi znać dokładnie metodę oznaczania, ale również musi mieć środki dla prawidłowego wykonania oznaczenia. Tam gdzie chodzi nieraz o wielomiljową dostawę, nie można skąpić setek na zakup odpowiedniego aparatu, jest to bowiem takż sama asekuracja przerobu, tak często u nas niedoceniana. Nawet wyższe zakłady nasze, które są powołane do roli decydującego arbitra w razie sporów — większości współczesnych aparatów badawczych nie posiadają i często muszą się posilkować ich surogatami lub typami przestarzałymi i dlatego tańszymi.

Chciałbym również podkreślić nadzwyczajną zaletę badania przy świetle sztucznym o dużym natężeniu, polegającą na skróceniu czasu badania z 1—2 miesięcy do kilku godzin zaledwie.

Nie chciałbym się wypowiadać jeszcze w sprawie praktycznego wykonywania próby. Jeślibyśmy mieli zatrzymać się na typach indyga, to zaznaczam, że Komisja Trwałości Związku Kolorystów Niemieckich, która przez szereg lat badała te sprawy, już odstąpiła od metody porównywania wyfarbowań z indygiem. Protokoły prac tej Komisji nie były jednak o ile mi wiadomo, ogłoszone i powodów jej decyzji możemy się tylko domyślać. Badania, które prowadzone są w Zakładzie naszym, prawdopodobnie pozwolą na powrót jeszcze do tej sprawy na łamach Przemysłu Chemicznego.

SPRAWOZDANIE Z POSIEDZENIA KURATORJUM CHEMICZNEGO INSTYTUTU BADAWCZEGO

DNIA 30 CZERWCA 1928.

Dnia 30 czerwca odbyło się posiedzenie Kuratorjum Chemicznego Instytutu Badawczego.

W posiedzeniu, które zaszczylił swoją obecnością Pan Prezydent Rzeczypospolitej Ignacy Mościcki wzięli udział pp. Kuratorowie Instytutu: Przewodniczący Dr. Jan Zawidzki prof. Politechniki w Warszawie, Józef Czikiel em. gen. Wojsk Polskich, Dr. Stefan Ossowski b. minister, Jan Zagleniczny prezes Związku cukrowników. Z ramienia Instytutu wzięli udział w posiedzeniu członkowie Wydziału Czynnego pp. Dr. Zenon Martynowicz dyrektor Chemicznego Instytutu Badawczego, Dr. Kazimierz Kling prof. Uniwersytetu Jana Kazimierza we Lwowie, Dr. Wojciech Świętosławski prof. Politechniki w Warszawie, Dr. Ludwik Wasilewski kierownik oddziału Wielkiego Przemysłu Nieorganicznego Chemicznego Instytutu Badawczego.

Posiedzenie zagał przewodniczący prof. Dr. Jan Zawidzki witając Pana Prezydenta Rzeczypospolitej przyczem poświęcił wspomnienie pośmiertne zmarłemu kuratorowi Instytutu ś. p. inż. Władysławowi Szaynokowi, którego pamięć uczcili zebrani przez powstanie.

Po odczytaniu i przyjęciu do wiadomości protokołu z ostatniego posiedzenia przystąpiono do obrad z których szczegółowe sprawozdanie znajduje się poniżej.

* * *

Jako pierwszy zabiera głos Dyrektor Dr. Zenon Martynowicz.

W roku 1927 Wydział Czynny miał dwie drogi, któremi można było kroczyć w rozwoju Instytutu, albo należało wszystkie dochody Instytutu obracać na wykończenie gmachu i zaopatrzenie go w aparaturę, lub też należało dążyć do jaknajspiesniejszego uruchomienia Instytutu, chociażby to było połączeniem z przejściowym zadłużeniem Instytutu z powodu końca budowy i równoczesnego zakupywania aparatury chemicznej.

Wydział Czynny stojąc na stanowisku, że życie gospodarcze Rzeczypospolitej idzie tak szybkim tempem, że nie wolno uruchomienia Instytutu opóźnić, postanowił wybrać drugą drogę i przystąpił do możliwie szybkiego uruchomienia go nie zważając na to, że na pokrycie wydatków związanych z zakupem aparatury, oraz wykończeniem pracowni i zaciągnięciem musiał duże finansowe zobowiązania.

Dzięki tej taktyce zdołał Wydział Czynny doprowadzić w roku sprawozdawczym do uruchomienia wszystkich pracowni jakkolwiek odbyło się

to kosztem pewnych kłopotów finansowych spowodowanych chwilowem zbyt dużem obciążeniem Instytutu krótkoterminowemi zobowiązaniami pieniężnymi.

Jakkolwiek w dniu 1-go stycznia 1927 r. znajdował się jeszcze gmach Instytutu w szacie dość surowej, to jednak już w dniu 10 marca zdołano uruchomić pierwszą pracownię, a wykończając kolejno coraz to dalsze pracownie uruchamiano je tak, że w ciągu roku doprowadzono do stanu użytkowego wszystkie ubikacje gmachu i uruchomiono następujące oddziały:

Dział Wielkiego Przemysłu Nieorganicznego,

Dział Technologji Węgla,

Dział Analizy Paliwa Stałego.

W związku z uruchomieniem pracy 3 działów Instytutu zaszła potrzeba zwiększenia ilości etatów osobowych. Tak więc w dniu 31 grudnia 1927 r. w skład pracowników Instytutu wchodzi:

W charakterze adjunktów: Pp. Dr. Gustaw Bodmer, inż. Romuald Orosz, inż. Błażej Roga, inż. Jerzy Pfanhauser, inż. Zdzisław Zaleski.

W charakterze asystentów starszych: Inż. Antoni Kaczorowski, inż. Jan Kłosiński, inż. Halina Starczewska.

W charakterze asystentów młodszych pp. inżynierowie: Michał Choraży, Wacław Englert, Tadeusz Kaliński, Jan Krzyżkiewicz, Aleksander Łukowski, Maciej Mączyński, Stanisław Mantel, Henryk Narkiewicz, Tadeusz Rabek, Stefan Żabicki.

Pomocniczych pracowników zatrudniał Instytut 7.

Personel administracyjny składał się z 1 kierownika i 10 pracowników. Laborantów, woźnych i gońców 18 osob.

Oдноśnie do współpracy, czy to z instytucjami przemysłowemi, czy to z instytucjami rządowemi, to w roku sprawozdawczym zawarł Instytut umowę z następującemi firmami:

Dnia 21 lutego 1927 r. zawarliśmy umowę z Państwową Fabryką Olejów Mineralnych w Drohobyczu na mocy której Dyrekcja Fabryki zleciła Instytutowi pracę nad uszlachetnieniem olejów mineralnych.

Dnia 24 sierpnia podpisujemy umowę z Głównym Urzędem Miar na mocy której otrzymujemy zlecenie przeprowadzenia pomiarów przepływu gazu ziemnego.

W dniu 8 października zawieramy umowę z Górnośląskim Związkiem Przemysłowców Górniczo-Hutniczych oдноśnie do opracowania monografii węgla Zagłębia Górnośląskiego.

Wkońcu w dniu 1 listopada Zarządy Kopalń wchodzących w skład Rady Zjazdu Przemysłowców Górniczych w Dąbrowie Górniczej podpisują z nami analogiczną umowę jak Górnośląski Związek Przemysłowców Górniczo-Hutniczych zlecając nam technologiczne badanie węgla.

W roku bieżącym następujące firmy przyznały subwencje Instytutowi:

Magistrat miasta Gostynia	300 zł. 00 gr.
Państwowa Fabryka Związków Azotowych w Chorzowie	100.000 „ 00 „
Spółka Akcyjna „Radocha“	10.000 „ 00 „
Sejm Śląski	30.000 „ 00 „
Syndykat Hut	95.000 „ 00 „
Tomaszowska Fabryka Sztucznego Jedwabiu	3.000 „ 00 „
Inne drobne subwencje	106 „ 37 „

Oprócz powyższych subwencji w gotówce Ch. I. B. otrzymał jeszcze dary w naturze, a mianowicie:

W dniu 2 lipca 1927 r. Walne Zgromadzenie Towarzystwa Obrony Przeciwgazowej przekazało aktem notarialnym gmach Instytutu stowarzyszeniu „Chemiczny Instytut Badawczy“.

Firma Zieleniewski ofiarowała dźwig do hali technologicznej i szafy biblioteczne, firma Cegielski w Poznaniu kocioł parowy, firma L. Gloeh stół laboratoryjny i firma H. Löhnert w Bydgoszczy łamacz laboratoryjny i prasę fornierską.

Co się tyczy budowy gmachów Instytutu to w roku sprawozdawczym zrobiono następujące prace:

Gmach Instytutu został ostatecznie wykończony i wszystkie pracownie uruchomione. Budynek mieszkalny oraz stróżówka zostały również całkowicie wykończone i są zamieszkałe. Dawny budynek administracyjny został przebudowany i oddany pracownikom Instytutu na kasyno i jadalnię.

Z powodu chwilowego zbyt wielkiego obciążenia Instytutu krótkoterminowymi zobowiązaniami nie przystąpił Wydział Czynny do żadnych nowych budowli pragnąc przede wszystkim uiszczyć się z zaciągniętych zobowiązań, oraz doprowadzić do zupełnego porządku w organizacji rzeczy już zapoczątkowane.

Po ukończeniu gmachu zwrócił również Wydział Czynny specjalną uwagę na wyposażenie pracowni i przystosowanie ich do potrzeb pracy badawczej. W związku z tem już to zakupiono już to sporządzono w własnych warsztatach aparaturę za łączną kwotę 141.799 zł. 73 gr.

Bilans Chemicznego Instytutu Badawczego za rok 1927 wykazuje w stanie czynnym 1,685.397 zł. 82 gr., w stanie biernym zaś 544.117 zł. 17 gr.

Jeżeli przejdziemy poszczególne pozycje bilansowe, to zwrócić musimy uwagę na następujące cyfry. Po stronie winien R-k wydawnictwa „Przemysł Chemiczny“ wykazuje w roku sprawozdawczym

niedobór w wysokości	41.447 zł. 27 gr.
--------------------------------	-------------------

Niedobór ten pochodził stąd, że Wydział czynny zajęty pracą około budowy i uruchomienia Instytutu nie mógł poświęcić dostatecznej uwagi rozwojowi „Przemysłu Chemicznego“. Sprawą powyższą zajął się w bieżącym

roku Wydział Czynny i poczynił odpowiednie kroki, które doprowadziły do zmniejszenia deficytu pisma do minimum.

R-k Administracji zamykający się sumą	114.438 zł. 97 gr.
obejmuje następujące pozycje:	
Płace personelu administracyjnego	54.402 „ 26 „
„ „ technicznego	11.613 „ 58 „
Światło, opał i woda	11.141 „ 47 „
Materiały kancelaryjne	3.511 „ 94 „
Depesze i portorja	2.290 „ 15 „
Ubezpieczenia społeczne i podatki	8.327 „ 31 „
Różne wydatki	24.152 „ 26 „

Po stronie ma:

R-k Subwencji wyniósł	306.399 „ 49 „
---------------------------------	----------------

są to subwencje gotówkowe wyliczone już powyżej oraz zaliczona wartość darów w naturze.

Instytut w roku sprawozdawczym udzielił subwencji Towarzystwu Obrony Przeciwgazowej na wykończenie gmachu 123.547 zł. 69 gr. Kasynu pracowników 3.000 zł. i Polskiemu Towarzystwu Chemicznemu 500 zł.

Na R-ku Współpracy widzimy najważniejsze pozycje:

Górnośląski Związek Przemysłowców Górniczo-Hutniczych wplacił z tytułu umowy na prowadzenie prac technologicznych	248.267 zł. 39 gr.
Górnośląski Związek Przemysłowców Górniczo-Hutniczych wplacił na prace nad monografią węgla	66.879 „ 92 „
Krakowsko - Dąbrowska Konwencja Węglowa wplaciła z tytułu umowy	83.235 „ 74 „
Państwowa Fabryka Olejów Mineralnych w Drohobyczu wplaciła z tytułu umowy	3.500 „ 00 „
Ministerstwo Spraw Wojskowych na badania siarki i glinu wplaciło	32.000 „ 00 „
Państwowa Fabryka Związków Azotowych w Chorzowie wplaciła z tytułu współpracy	28.000 „ 00 „
Ska Akc. Zieleniewski w Krakowie	60.000 „ 00 „
Główny Urząd Miar	2.000 „ 00 „

Wkońcu z rachunku patentów widzimy, że przyniosły one zaledwie 319 zł. 53 gr. suma ta wymaga bliższego wyjaśnienia.

W roku 1928 wplaciły za licencje patentowe:

Ska Akc. „Azot“	2.000 zł. 00 gr.
Państwowa Fabryka Olejów Mineralnych w Drohobyczu	5.304 „ 78 „
Ska Akc. „Gazolina“	11.193 „ 17 „

Z powyższych wpływów z tytułu zawartych umów Instytut musiał wypłacić:

Bankowi Naftowemu we Lwowie	2.652 zł. 39 gr.
Funduszowi Pracowników	2.032 „ 25 „
Współwłaścicielom metod	1.313 „ 97 „
Spółce Akc. Zieleniewski	4.753 „ 71 „
Oplaty taks patentowych	8.202 „ 40 „

Tak, że patenty pozornie nie tylko, że nie przyniosły żadnego zysku, lecz nawet stratę, której bilans nie wykazuje z tego jedynie powodu, że w dochodach patentowych figuruje jeszcze kwota 776 zł. 30 gr. którą to kwotę zwróciła Ska Inicjatywy przemysłowej za opłacone taksy.

Tutaj również zauważyć należy, że w roku sprawozdawczym był nadzwyczajnie mały dochód z patentu emulsji spowodowany tem, że powodzie w Zagłębiu Borysławskim zalały cały zapas emulsji tak, że wpływy z tego tytułu doszły tylko do kwoty 5.304 zł. 78 gr.

Takby mniejwięcej wyglądał obraz gospodarki naszego Instytutu za rok 1927, podkreślić należy silny rozwój współpracy Instytutu z różnemi przedsiębiorstwami przemysłowemi oraz instytucjami rządowemi z których to źródeł Instytut czerpie większą część swoich dochodów — opierając coraz silniej swój byt na dochodach z własnej pracy płynących.



Po sprawozdaniu Dyrektora Dr. Z. Martynowicza zabrał głos członek Wydziału Czynnego Prof. Dr. Kazimierz Kling składając sprawozdanie z pracy nad monografią węgla.

Dział III objął pracę nad monografią polskiego węgla. Do pracy tej dołączyło się również Zagłębie Dąbrowskie tak, że monografia obejmuje oba Zagłębia.

Przy rozpoczęciu pracy wielki nacisk położono na pobieranie prób, które starano się pobrać w sposób autorytatywny, wykluczający wszelką przypadkowość. Próby zostały pobrane przez Kierownika Działu oraz adjunktów pp. Dr. Gustawa Bodmera i inż. Jerzego Pfanhausera, próby geologiczne pobrał kierownik działu węglowego Państwowego Instytutu Geologicznego inż. Czarnecki.

Praca rozpoczęta we wrześniu r. z. doszła do największego natężenia w pierwszych miesiącach b. r. o rozmiarach jej świadczyć może fakt, że w ciągu tej pracy musiano wykonać 20.000 ważeń analitycznych, co podzielone przez 150 dni roboczych daje 135 ważeń analitycznych dziennie. Obecnie kończy się już całą pracę laboratoryjną. Cała powyższa praca była prowadzoną symetrycznie z Prüfungsanstalt f. Brennstoffe w Zurychu celem porównania polskich węgla z różnemi odmianami węgla zagranicznych, które analizowane były w wyżej wymienionym zakładzie szwajcarskim. Dla tych także powodów badania prowadzono metodami stosowanemi w instytucie zurychskim.

Oprócz prac czysto analitycznych w Instytucie prowadzono również pracę

w kierunku badania węgla spalając go na rusztach pod kołami oraz na lokomotywach — pierwszą część wykonano w Stowarzyszeniu Dozoru Kół w Katowicach, drugą przeprowadzono na garniturze doświadczalnym udzielonym przez Ministerstwo Komunikacji w Brześciu nad Bugiem. Pracami spalania węgla pod lokomotywami kierował z ramienia Ministerstwa Komunikacji Prof. Czeczott.

W tej chwili cała praca jest wykończona i z materiałami zebranymi udaje się Kierownik Działu do Zurychu, gdzie wspólnie z Prof. Schläpferem zostanie ustalony ostateczny tekst manuskryptu, poczem gotowy manuskrypt zostanie przedłożony Górnośląskiemu Związkowi Przemysłowców Górniczo-Hutniczych.

Ponieważ w czasie badania prób niektóre gatunki wykazały pewne odskoki od innych, przeto przeprowadzi się jeszcze cały szereg badań kontrolnych, co pozwoli uzyskać całkowitą pewność wykonania.

* * *

Po złożeniu sprawozdania przez Prof. Dr. K. Klinga zabrał głos Członek Wydziału Czynnego Prof. Dr. Wojciech Świętosławski składając sprawozdanie z prac działu węglowego.

Okres sprawozdawczy obejmuje badania przeprowadzone w Dziale Węglowym Chemicznego Instytutu Badawczego w ramach, zakreślonych przez sprawozdanie poprzednie. Realizowaliśmy stopniowo naszkicowany wówczas program i w dziedzinie badań nad brykietowaniem miału węglowego bez użycia lepiszcza zakończyliśmy okres prób laboratoryjnych. Równorzędnie rozpoczęliśmy badania systematyczne nad zagadnieniem, postawionym przez Radę Techniczną na ostatnim posiedzeniu, a mianowicie nad górnośląskim węglem koksującym i otrzymywanym z niego koksem. Im dokładniej badaliśmy obydwie zagadnienia, tembardziej wpływała bezpośrednia ich łączność; możemy też twierdzić, że gdyby nie prace nad brykietowaniem nie moglibyśmy dojść do wyjaśnienia wielu szczegółów, wprowadzających nas bezpośrednio do chemii i fizykochemii węgla koksującego.

W sprawozdaniu poprzednim, mówiąc o badaniach naszych w dziedzinie otrzymywania brykietów bez lepiszcza, wyraziłem przekonanie, że w niedługim czasie badania postąpią naprzód o tyle, że będziemy mogli dać pozytywną odpowiedź na to, czy droga proponowana w szeregu patentów prowadzi, czy też nie prowadzi do pożądanego celu. Przewidywania moje sprawdziły się bodaj w zupełności. Mam to wrażenie, że na podstawie prac naszych możemy dać Panom odpowiedź na pytanie zasadnicze o możliwości brykietowania węgla górnośląskich bez użycia lepiszcza.

Przekonałiśmy się w wyniku badań naszych, że ani przez zgłoszone patenty, ani przez pracę Dunkla¹⁾, poświęconą specjalnie zagadnieniu bry-

¹⁾ Z. Oberschl. Berg-Hüttenm. Ver. 65. 360 (1926) oraz P. niem. 455,015; P. niem. 458,247.

kietowania bez użycia lepszczca, problem rozwiązany dotychczas nie został. Nie mogąc tu poruszać słabych stron patentów i wspomnianej pracy, stwierdzimy tylko co następuje:

1. Najlepsze warunki brykietowania osiągnane są w temperaturach stanowczo wyższych i pod ciśnieniem większym aniżeli podaje Dunkel.

2. Ogrzewanie węgla do stanu, w którym się brykiet otrzytać może, związane jest już z dość znacznym wydzieleniem gazu i smoły i dlatego aparatura, nadająca się do wykonania procesu brykietowania i poprzedniego ogrzewania musi być skonstruowana pod kątem widzenia łapania produktów lotnych.

3. Wykazaliśmy również, że zachodzi daleko idąca różnica pomiędzy brykietami otrzymanymi we wspomnianych warunkach z węgla koksującego i niekoksującego, właśnie na korzyść węgla niekoksującego, czyli, że do brykietowania nadaje się szczególnie węgiel mniej wartościowy, niekoksujący.

4. Jeżeli zastosować odpowiednie ciśnienie, co prawda 4-krotnie większe, aniżeli stosowane obecnie w technice podczas brykietowania miału z pakiem, to otrzymuje się brykiety, nie ustępujące co do swej wytrzymałości na ścieralność brykietom zwykłym, otrzymywanym w technice.

Na tej podstawie stwierdzamy, że zagadnienie zostało rozwiązane o tyle, że możemy obecnie dać wyraźną odpowiedź w każdym poszczególnym wypadku, w jakich warunkach dany rodzaj miału węglowego może być brykietowany na gorąco, aby otrzymać możliwie najlepszy i najtrwalszy brykiet.

Pracę nad brykietowaniem wykonali: p. Adjunkt Inż. B. Roga i p. Inż. M. Chorąży.

Równoległe z pracami nad brykietowaniem miału na gorąco bez użycia lepszczca zbadaliśmy sprawę takiegoż brykietowania przy użyciu niewielkich ilości paku, jako lepszczca. Okazało się jednak, że tą drogą otrzymane brykiety ustępują pod względem wytrzymałości mechanicznej brykietom otrzymywanym bez paku i tylko warunki specjalne mogą rozstrzygnąć, czy należy dążyć do brykietowania na gorąco bez lepszczca czy też z użyciem niewielkich ilości paku.

Badania laboratoryjne praktycznie rzecz biorąc zostały zakończone. Możemy stwierdzić możliwość otrzymywania brykietów z węgla niekoksującego zapomocą prasowania na gorąco. Jak wspomnieliśmy brykiet otrzymuje się o wytrzymałości na ścieralność nieustępującej wytrzymałości na ścieralność brykietów, otrzymywanych z 8—10% paku. Pozostaje jednak w całej rozciągłości sprawa nadania określonej formy brykietom. Jest rzeczą niewątpliwą, że brykiety małe, okrągłe lub owalne wykazywałyby większą odporność na działanie czynników zewnętrznych, aniżeli brykiety duże o formie prostopadłościanu.

Prace nasze w najbliższym okresie czasu polegać będą na technologicznym opracowaniu detali fabrykacji brykietów bez użycia lepszczca oraz na opracowaniu aparatury. Aparatura taka musiałaby się składać:

1. z pieca, służącego do prędkiego ogrzewania węgla do temperatury, w której materiał ten może być sprasowany na brykiet bez lepiszcza,
2. odpowiedniej prasy, działającej na gorąco,
3. z pieca nadającego się do półkoksowania otrzymanych na gorąco brykietów,
4. z urządzeń, w których ogrzewanie byłoby związane z jednoczesną destylacją i rozfrakcjonowaniem smoły.

Wszystkie te zagadnienia znajdują się obecnie w stadjum opracowywania i jako rzeczy nieukończone nie nadają się jeszcze do referowania.

Badania nad zdolnością węgla górnośląskich do koksowania.

Przechodzę obecnie do drugiej części sprawozdania; do badań podjętych przez Dział Węglowy Instytutu w zakresie poznania zdolności do koksowania węgla górnośląskich. Muszę tu zaznaczyć, że zdecydowaliśmy się na przeprowadzenie gruntownych i systematycznych badań, nie licząc się z tem, czy dadzą one natychmiast możliwość praktycznego zastosowania, czy też będą pomocne dopiero w dalszych naszych pracach technologicznych.

Rozpoczęliśmy nasze badania od dokładnego zapoznania się z najnowszymi pracami z zakresu petrografii węgla kamiennego. Badania te zainicjował w r. 1919 M. C. Stopes i prowadzi się je obecnie w różnych instytutach i laboratorjach węglowych bardzo intensywnie. Opierając się na tych pracach wydzieliliśmy z węgla górnośląskiego możliwie czyste odmiany fuzytu, durytu i witytu, zbadaliśmy zdolność tych odmian do koksowania z jednej strony, oraz do pochłaniania par pirydyny z drugiej. Okazało się, że po 26 dniach chłonność ta wynosiła:

Odmiana petrograficzna	% pochłoniętych par pirydyny po 26 dniach
Fuzyt	10,39%
Duryt	51,36%
Wityt	70,3%

Ponieważ wityt jest odmianą węgla koksującego, fuzyt i duryt niekoksującego, metoda nasza daje możliwość scharakteryzowania t. zw. średniej próby węgla na zawartość w niej węgla koksującego. Metodę tę chcemy przystosować obecnie do technicznego prędkiego badania węgla w koksowniach.

Z drugiej strony przeprowadziliśmy badania nad t. zw. stanem plastyczności węgla koksujących. Potwierdziliśmy badania Foxwell'a, że węgle koksujące posiadają tę własność, iż po pewnych granicach temperatury występuje wyraźnie plastyczny, półciekły ich stan. Węgłe niekoksujące wyrażnego stanu plastycznego nie wykazują. Opracowaliśmy specjalną metodę badania stanu plastyczności, polegającą na pomiarze ciśnienia, które wystarcza, aby węgiel koksujący w stanie plastycznym zmusić do przejścia przez wąskie otwory. Mamy nadzieję, że metoda ta da również możliwość

charakteryzowania węgla kamiennych pod względem ich zdolności do koksovania. W badaniach tych przekonaliśmy się także, że węgiel koksujący po przejściu przez wąski otwór może być odlany w formę, tworząc masę, różniącą się mało od węgla naturalnego. Być może, że ciekawa ta własność węgla będzie mogła znaleźć z czasem zastosowanie techniczne.

Badania nasze nad stanem plastycznym węgla koksujących i wspomnianymi cechami różnych odmian petrograficznych węgla zdążają do opracowania metody, któraby pozwalała z góry określić, jaki koks z danego węgla może być otrzymany lub też jaki rodzaj węgla domieszany być powinien, aby jakość koksu podnieść.

Obecnie jesteśmy w stadium wykończenia prac teoretycznych, w czasie najbliższym przystąpimy do systematycznego zbadania górnośląskich węgla koksujących, własności koksu, oraz do praktycznego rozwiązania zgadnienia poprawienia jakości koksu górnośląskiego.

W tym celu poczyniliśmy wszystkie niezbędne przygotowania. Przewszystkiem zaopatrzyliśmy się w odpowiednią aparaturę. Posiadamy laboratoryjny piec elektryczny do koksovania systemu Bähr'a oraz piec elektryczny systemu Wölblinga, który daje możliwość otrzymywania koksu, przy równoczesnem łapaniu produktów ubocznych. Ponadto skonstruowaliśmy mały bęben do badania prób laboratoryjnych koksu na ścieralność, zmodyfikowaliśmy nieco metodę badania koksu na spadek i uderzenie o twardą powierzchnię (Sturzprobe). Wreszcie przed rozpoczęciem pracy systematycznej p. Adjunkt B. Roga dwukrotnie wyjeżdżał na Górny Śląsk celem zwiedzenia wszystkich koksowni górnośląskich i zapoznania się z warunkami pracy i jakością otrzymywanego koksu.

Badania nad poprawieniem jakości koksu górnośląskiego przeprowadzają: Inż. B. Roga i Inż. M. Chorąży.

Wyrażam nadzieję, że na następnym posiedzeniu Rady będę mógł zapoznać Panów bliżej z wynikami prac naszych prowadzonych w tym kierunku. W związku z temi pracami mamy na myśli opracowanie specjalnej monografji o węglu koksującym i o koksie polskim.

Przechodzę obecnie do krótkiego przeglądu prac, dokonywanych w innych dziedzinach.

P. Adjunkt W. Karcewski doprowadził większy piec obrotowy, pracujący w sposób ciągły, do takiego stanu, który pozwoli nam podjąć badania nad suchą destylacją w niskich temperaturach na sposób półtechniczny. Chcemy użyć tego pieca do szeregu doświadczeń związanych również z problemem półkoksovania brykietów i ogrzewaniem mialu celem dalszego prasowania go na gorąco.

W dziale pomiarów kalorymetrycznych przygotowaliśmy z p. Inż. Starcewską w ostatecznej redakcji projekt przepisów kalorymetrycznego ozna-

czania ciepła spalania paliwa. Projekt ten będzie złożony Komisji Normalizacyjnej w czasie najbliższym do dyskusji i ewentualnego przyjęcia.

Do druku przygotowaliśmy artykuł, poddający krytyce przepisy oznaczania wartości opałowej paliwa. Przepisy te umieszczone były w wielu podręcznikach i monografiach z lat ostatnich i zawierają szereg błędów.

P. Starczewska wykonywała bieżące oznaczenia ciepła spalania brykietów i węgla, oraz wykonała pomiary ciepła spalania próbek mieszanek nadesłanych nam przez Monopol Spirytusowy, opracowując jednocześnie metodę oznaczania wartości opałowej paliw ciekłych, o wysokich prężnościach pary.

W druku znajduje się praca wykonana wspólnie przezemnie i p. Inż. Starczewską z zakresu badań nad wpływem pewnych poprawek na wyniki pomiarów ciepła spalania. Praca ta rozesłana będzie członkom Międz. Komisji Danych Termochemicznych i będzie tematem rozważań na najbliższej konferencji Międzynarodowej Unji Chemicznej w Hadze.

P. Inż. H. Narkiewicz opracowuje aparaturę, nadającą się z jednej strony do szybkiego ogrzewania węgla do temperatury, w której brykietowanie uskutecznione być może, z drugiej bada frakcjonowaną destylację smoły pogazowej zmieszanej z węglem, celem połączenia procesu destylacji smoły z procesem ogrzewania węgla do stanu, w którym brykiet otrzymany być może bez lepszca.

P. Inż. Krzyżkiewicz wykonał oznaczenia wartości kalorycznych paliwa ciekłego w kalorymtrze Junkersa. Obecnie p. Krzyżkiewicz prowadzi badania nad metodą oznaczania ciepła spalania gazów w kalorymtrze „Union“, gdyż w związku z analizami gazów otrzymanych przy półkoksowaniu węgla dla Zakładów Hohenlohe i analizami gazu świetlnego, pobranego z Gazowni Lubelskiej p. Krzyżkiewicz zauważył znaczne odchylenia w oznaczeniach ciepła spalania gazu w aparacie „Union“, zwłaszcza przy równoległym zastosowaniu dwóch przyrządów. Praca będzie wkrótce gotowa do druku.

C. d. n.

II. MIĘDZYNARODOWA KONFERENCJA AZOTOWA.

(30 IV—8 V 1928 r.).

W czasie od 30 kwietnia do 8 maja b. r. odbyła się na pokładzie parowca „Lützow“ na morzu Adriatyckim II. Międzynarodowa Konferencja Azotowa. Udział brały w niej następujące najpoważniejsze ugrupowania europejskie: 1) Comptoir Français de l'Azote, Paris; 2) Montecatini Società Generale, Medjolan; 3) Nitram Limited, Londyn; 4) Stickstoff-Syndikat G. m. b. H., Berlin; i 5) Norsk Hydro-Elektrisk Kvaelfabrikationselskab, Oslo. Zaproszony został także czylijski przemysł saletowy, udziału jednak w Konferencji nie wziął. Konferencja reprezentowała zatem wyłącznie przemysł azotowców nawozów syntetycznych. Przedmiotem jej obrad miała być wyłącznie wymiana zdań w sprawach natury naukowej i statystycznej, tak samo zresztą, jak to miało miejsce na I. Konferencji w Biarritz (1926). Wyłączone natomiast zostały sprawy, związane z regulacją cen i sprzedaży.

Zwołanie po dwuletniej zaledwie przerwie drugiej z kolei Konferencji Międzynarodowej spowodowane zostało szeregiem poważnych przemian, jakie w przemyśle azotowym w dobie powojennej zaszły i ciągle jeszcze zachodzą. Przedewszystkiem zanotować należy olbrzymi rozwój przemysłu azotowego, jaki dokonał się podczas wojny europejskiej. Jak wiadomo, kwas azotowy jest materiałem wyjściowym dla szeregu materiałów wybuchowych i używany jest do wyrobu nitrocelulozy, nitrogliceryny, kw. pikrynowego i t. d. Nic też dziwnego, że podczas wojny przemysł azotowy rozwinął się nadmiernie, zaś po jej ukończeniu został przekształcony przedewszystkiem w przemysł azotowych nawozów sztucznych. Przemysł ten, zwłaszcza silnie rozwinięty ze względu na położenie geograficzne i odcięcie od innych źródeł azotu — w Niemczech, szeroko rozbudowany i racjonalnie urządzony, stał się po wojnie bardzo poważnym konkurentem saletry czylijskiej. Ta ostatnia, mając podczas wojny zapewniony zbyt przedewszystkiem do krajów aljanckich, nie miała potrzeby dbać o racjonalniejszą i tańszą organizację dobywania. Toteż w pierwszych latach powojennych saletra musiała ulec wobec swego technicznie pierwszorzędnie wyposażonego przeciwnika i nie bacząc na silny wzrost zapotrzebowania na nawozy azotowe po wojnie, użycie saletry czylijskiej gwałtownie spadło, ustępując miejsca produktom przemysłowym (nawozom syntetycznym). Wwóz saletry czylijskiej do Europy wynosił w r. 1913 — 2,738.000 tonn (z tego na same Niemcy przypadło 748 tys. tonn, czyli pozostałe kraje europejskie ok. 2,000.000 tonn), w r. 1917 — 3,011.810 t. (bez Niemiec blokowanych), w 1919 już tylko 1,685.768 tonn (wraz z Niemcami), w r. 1920 — 2,534.728, w 1922 — 1,068.000 tonn! W tym samym zaś czasie użycie azotu naogół wzrosło. Tak np. w Niemczech zużycie azotu wzrosło z 185.000 tonn czystego azotu w r. 1913—14, do 400.000 tonn w r. 1926—7. Podobnie rzecz ma się we Włoszech. O ile użycie nawozów syntetycznych wzrosło w latach 1921—6 o 360% (z 7.500 tonn azotu do 26.300 tonn), o tyle wzrost użycia saletry wynosi zaledwie 50% (z 5.000 tonn do 7.600). Podczas gdy w r. 1912 udział saletry czylijskiej w produkcji światowej wynosił 57%, to w r. 1926—7 spadł do 20% zaledwie.

Jeśli chodzi o metody stosowane w przemyśle nawozów azotowych syntetycznych, to obok metod znanych już przed wojną, a więc przede wszystkim cyjanamidowej Francka-Caro i amonjalkalnej Habera-Boscha, dalej Birkelanda i prof. Mościckiego metody łuku elektrycznego, — rozwinęły się po wojnie nowe metody syntezy amonjaku jak Georgea Claude'a we Francji i podobna do niej metoda Luigi Casale'a, szeroko używana ostatnio. Rozwinęły się także podczas wojny i po niej metody utleniania amonjaku na kwas azotowy, najpierw przez Ostwalda, ostatnio także przez inż. G. Fausera (Włochy, 4 refer. „O wytwarzaniu stężonego HNO_3 przez utlenianie amonjaku pod ciśnieniem). Metody wiązania azotu na amonjak i późniejszego utleniania go na kw. azotowy zdają się wypierać metody bezpośredniego wiązania azotu atmosferycznego na kw. azotowy przy pomocy łuku elektrycznego systemem prof. Mościckiego lub Birkelanda, wymagającym specjalnie taniej energii elektrycznej. Specjalne miejsce zajmuje wiązanie amonjaku z gazowni i koksowni na siarczan amonu; i w tej także dziedzinie zrobiono duże postępy.

Rozwój przemysłu syntetycznych nawozów azotowych charakteryzują następujące dane cyfrowe:

Niemcy (przeszło 40% produkcji światowej) eksportowały w roku 1913 nawozów azotowych 25 tys. tonn, w 1925 — 112 tys. t.; siarczanu amonu w r. 1912 — 34 tys. t., w 1927 — 670 tys. t., mimo wzmózone zapotrzebowanie wewnętrzne. Całkowita produkcja niemiecka wyniosła w r. nawozowym 1926—7 — 640 tys. tonn czystego azotu. Z tego 480 tys. t. (czyli 75% niemieckiej, a 33% światowej produkcji) przypada na I. G. Farbenindustrie. A. G. W r. 1927—8 I. G. Farbenindustrie zamierzała wyprodukować 600 tys. tonn czystego azotu, zaś w 1928—9 już 700 tys. tonn! Pozatem szereg innych ugrupowań buduje nowe zakłady dla fabrykacji amonjaku metodą Casale'a. Dalej gwańrectwo Mont-Cenis przystąpiło w Sodingen do produkcji azotu, wytwórczość roczna 30 tys. tonn i w. in.

Także inne kraje rozwijają swój przemysł azotowy. Rząd francuski założył w Tuluzie państwową fabrykę azotu (180 tonn dziennie), prócz tego Etablissements Kuhlman wykańczają zakłady z roczną produkcją 800 tys. tonn saletry. We Włoszech przemysł azotowy produkuje 40 tys. tonn azotu w postaci amonjaku, 20 tys. tonn w postaci cyjanamidu, zaś 3500 w postaci siarczanu amonu z gazowni. W Stanach Zjednoczonych daje się zauważyć wycofywanie kapitałów z przemysłu saletrowego w Chile i Peru i przerzucanie się na przemysł azotowy syntetyczny. Tak, Du Pont Nitrate Corporation sprzedała swoje kopalnie czylijskie i przystąpiła latem 1927 r. pod firmą Atmospheric Nitrogen Company do budowy wielkiej fabryki (kapitał 140 milionów dolarów), która ma być uruchomiona w grudniu 1929 r. i produkować rocznie 1,5 milj. tonn azotu, przeważnie w postaci saletry. W Anglii założony niedawno Imperial Chemical Industries Ltd. produkuje teraz rocznie 60 tys. tonn czystego azotu. Światowa produkcja siarczanu amonu wynosiła w r. 1900 — 450 tys. tonn, w r. 1910 — 1100 tys. tonn, w r. 1913 — 1439, zaś po wojnie rozwój jej wzrósł w większym jeszcze stopniu.

Tempo rozwoju przemysłu azotowego charakteryzuje doskonale rozwój fabrykacji metodą Casale'a, tak chętnie stosowaną przez przemysł. W końcu 1926 roku produkcja dzienna amonjaku metodą Casale'a wynosiła w 6 państwach 321 tonn. W przeciągu roku 1927 wzrosła ona do 655 tonn dziennie, przyczem po raz pierwszy wprowadziły system ten 2 nowe państwa (Szwaj-

carja i Rosja). W r. 1928 całkowita produkcja dzienna metodą Casale'a wynosić ma 983 tonny, t. zn. przewyższać trzykrotnie produkcję r. 1926!

Stosunki w Polsce przedstawiają się w sposób następujący:

W r. 1913—14 zużyto na obecnym obszarze Polski ogółem 205.290 tonn nawozów azotowych, co wynosiło około 13% wszystkich użytych nawozów sztucznych (1.550.370 tonn). Z tego zużyła Wielkopolska i Pomorze 138.730 tonn, Kongresówka 40.660 tonn, Małopolska 12.000 tonn, Śląsk 10.900 tonn, Kresy Wsch. 3.000 tonn. W dalszych latach zużycie nawozów azotowych wynosiło:

1913—14	205.290 tonn	100%
1919	2.500 „ ¹⁾	1,24%
1920	11.000 „ ¹⁾	5,35%
1921	30.000 „ ¹⁾	14,63%
1922	45.000 „ ¹⁾	22,0%
1923	104.000 „	50,7%
1924	97.710 „	47,66%
1925	128.632 „	62,74%
1926	131.918 „	64,4%

Widzimy, że faktem przełomowym stało się przejście przez Polskę i uruchomienie Zakładów Chorzowskich (lipiec 1922), które pozwoliło konsumcji azotu najsilniej się odbudować, bo w 64 z górą procentach w porównaniu z r. 1913, podczas gdy dla całokształtu konsumcji nawozowej odbudowa ta wynosi w 1926 r. —35,7%.

Na podstawie danych Komisji Ankietowej Badania Warunków i Kosztów Produkcji (tom X), zużycie saletry wynosiło na obszarze Polski w r. 1913 — 120.000 tonn, siarczanu amonu — 79.000 tonn. W 1926 r. zużycie poszczególnych nawozów azotowych przedstawia się następująco:

Azotniak	88.000 tonn	67,1%
saletra amonowa	11.700 „	8,9%
saletra chilijska	15.840 „	12,0%
siarczan amonu	11.100 „	8,4%
inne nawozy azot.	4.278 „	3,6%
	<u>131.918 tonn</u>	<u>100,0%</u>

O ile więc w r. 1913 saletra stanowiła przeciętnie około 60% całkowitej ilości zużytych nawozów azotowych (w Kongresówce 100%), o tyle w r. 1926 udział jej wynosi zaledwie 12%. Spadek więc jeszcze większy, niż przeciętny światowy. Siarczan amonu z 38% spadł na 8,4% zaledwie. Na pierwsze zaś miejsce wysuwa się azotniak. Jest to zrozumiałe zarówno ze stanowiska ekonomiczno-walutowego, jak i politycznego.

Ogólna produkcja nawozów azotowych wynosi w Polsce ok. 165—170 tys. tonn rocznie (Chorzów — 140 tys. tonn, koksownie górnośląskie — 20—25 tys. tonn, gazownie — 5 tys. tonn). Obecnie rząd przystąpił do budowy nowej fabryki nawozów syntetycznych w Tarnowie o zdolności produkcyjnej około 150.000 tonn, razem więc będziemy mieli 300.000 tonn krajowych nawozów azotowych, co odpowiada około 55.000 tonn czystego azotu. Pozwoli to nam przekroczyć poziom konsumcji przedwojennej.

Rozwój poszedł także i w innych kierunkach przemysłu azotowego. Dokonano zatem szeregu postępów w dziedzinie mieszanek nawozowych. Lan-

¹⁾ Cyfry przybliżone.

sowana przed paru laty przez I. G. Farbenindustrie mieszanka Nitrophoska I. G. znalazła dobry zbyty zwłaszcza zagranicą. Podczas gdy Nitrophoska I. G. I podkreśla specjalnie zawartość azotu, to lansowana później Nitrophoska I. G. II obfituje bardziej w potas, zaś Nitrophoska III, na której Niemcy pokładają duże nadzieje, jest specjalnie bogata w kwas fosforowy i stanowi poważną konkurencję dla niemieckiego przemysłu superfosforowego, i tak zresztą bardzo osłabionego przez przywóz zagraniczny, a zwłaszcza przez znaczne zmniejszenie konsumpcji (1913 r. 1,8 milj. tonn, 1926 r. — niespełna 700 tys. tonn). Tak samo Stany Zjednoczone przystępują do produkowania fosforanu amonowego, przyczem dogodnie położenie budującej się fabryki w pobliżu koksowni i pokładów fosforytów, oraz nowe metody fabrykacji mają umożliwić obniżenie kosztów produkcji 1 tonny fosforanu amonu z dotychczasowych 51—53 dolarów do 34,4 dol. Zakłady Chorzowskie wytwarzają mieszankę Nitrofos o zawartości 15,5% azotu i 9% kwasu fosforowego.

W związku z mieszankami warto podkreślić wzajemny stosunek N , K_2O i P_2O_5 pod względem ich znaczenia dla rośliny. Choć wszystkie są nieodzowne, choć zresztą każda gleba wymaga innego ich stosunku, to najnowsze obliczenia wykazały niemięniej, że przeciętna zniżka plonu wskutek braku kwasu fosforowego wynosi około 5%, potasu — 10%, zaś azotu — aż 45%. Zrozumiała jest więc cała doniosłość przemysłu azotowego.

Warto też podkreślić, że przemysł azotowy ma ważne znaczenie nie tylko dla wyrobu nawozów sztucznych, ale także dla przemysłu barwnikowego, zaś przedewszystkiem dla przemysłu wojennego. Przemysł azotowy może każdej chwili, bez specjalnych trudności, z przemysłu najbardziej pokojowego i dla rozwoju dobrobytu i gospodarki krajowej pożytecznego, przedzieżgnąć się w potężny i groźny przemysł materiałów wojennych. Jest to przytem przemysł zbrojeniowy, wymykający się wszelkiej najbaczniejszej choćby kontroli, nie poddający się opiece żadnej pokojowej instancji, gdyż formalnie nie ma nic z wojną wspólnego. Ten też wzgląd, obok zrozumiałych pokojowych względów gospodarczych i walutowych, każe wszystkim państwom dążyć do stworzenia silnego własnego przemysłu azotowego, uniezależniając się możliwie całkowicie, bez względu na chwilowe konjunktury, od saletry czylijskiej. Wojna zadała hegemonii saletry czylijskiej stanowczy cios.

Chociaż saletra czylijska, jak wyżej wykazaliśmy, straciła swe dominujące stanowisko na światowym rynku nawozowym, to przecież konkurencji jej lekceważyć nie wolno, jest ona w dalszym ciągu poważnym czynnikiem w produkcji światowej. Przyczyną tego jest pewna przewaga saletry czylijskiej w porównaniu z nawozami syntetycznymi, uwarunkowana obecnością w niej domieszek organicznych. Korzystając z tego, a także z zaufania i przyzwyczajenia rolników do używania saletry, przemysł czylijski po przeprowadzeniu ostatnio daleko idącej racjonalizacji, rozpoczął ostrą walkę konkurencyjną. O ile dotąd wydobywano z surowca (Caliche) do 55% zawartej w nim saletry, o tyle teraz dzięki udoskonalonym metodom wydobywa się do 90—94%. Także rząd czylijski poczynił pewne zarządzenia celem ułatwienia saletrze walki konkurencyjnej. Przedewszystkiem zniósł kontrolę cen, ustanowioną przez czylijski Związek Producentów Saletry i zaprowadził wolną konkurencję. Ponadto obniżono cła i stawki wywozowe, sięgające $\frac{1}{4}$ kosztów produkcji. Wszystkie te środki rzeczywiście przyczyniły się do wzrostu wywozu. Wywóz w roku nawozowym 1927—8 (lipiec 1927—kwiecień 1928) w porównaniu z poprzednim rokiem nawozowym (dane w nawiasach), wynosi: do Europy

1,097.000 tonn (781.000 tonn), do Ameryki Półn. 850.000 tonn (590.000 tonn), do Japonji i innych krajów 183.000 tonn (153.000). Jest to jednak rozkwit względny i przemijający, a to z powodów wyżej wyluszczonech.

W takich to okolicznościach nastąpiło otwarcie II Międzynarodowej Konferencji Azotowej. Chociaż, jak już wspomnieliśmy, oficjalna część Konferencji zawierała li tylko referaty naukowe i statystyczne, to jednak trudno oprzeć się wrażeniu, że za kulisami jej toczyły się rozmowy, dotyczące międzynarodowej regulacji produkcji i sprzedaży. Jeszcze bowiem przed Konferencją rozlegały się coraz częściej głosy, że jeżeli rozwój przemysłu azotowego pójdzie dalej w tem samym tempie, to grozi mu w najbliższej przyszłości nadprodukcja i kryzys. British Sulphate of Ammonia Federation w swem ostatnim sprawozdaniu rocznem ostrzega przed tem w bardzo poważnych słowach. Na samej zaś Konferencji F. C. O. Speyer, główny kierownik Nitram Limited, zaznaczył, że o ile wszystkie będące w stadjum budowy fabryki zostaną uruchomione, to w ciągu najbliższych 3 lat będziemy mieli nadmiar $2\frac{1}{4}$ milj. tonn czystego azotu. Jedną z głównych przyczyn jest słaby stan finansowy rolnictwa, któremu delegat niemiecki proponuje zaradzić przez tani kredyt dla rolnictwa i obniżenie ceny produktów oraz frachtów przewozowych. Delegat niemiecki Dr. J. Bueb proponował także zniesienie granic celnych dla nawozów sztucznych, wniosek ten jednak nie został przyjęty.

Większość reprezentowanych organizacji już przedtem była związana między sobą szeregiem umów i kontraktów. Tak np. Interessen-Gemeinschaft Farbenindustrie zawarła umowę z francuskim koncernem Kuhlman, na podstawie której ten ostatni ma zbudować we Francji fabrykę dla produkcji Nitrophoski. Podobna umowa stanęła między I. G. a włoskim trustem nawozowym Montecatini. Budująca się we Włoszech fabryka produkować ma związek amonowo-fosforowy metodą niemieckiego koncernu barwnikowego. Wreszcie Norsk Hydro zamierza przystąpić w porozumieniu z I. G. do produkowania mieszanek nawozowych, przyczem całe swe zapotrzebowanie potasu pokrywać ma z Niemiec. Produkcja jej ma wynosić do 900.000 tonn saletry rocznie. Pomiędzy koncernem Kuhlmana a przemysłem chilijskim mają się toczyć rokowania, do których została wciągnięta także I. G. Farbenindustrie. Według doniesień prasy francusko-angielskiej rozmowy te miały się już posunąć tak daleko, że zaczyna się już poważnie pertraktować nad międzynarodową umową ograniczenia. Wszystko to wskazuje na to, że i na Konferencji sprawy te były prywatnie omawiane. Nieprzybycie jednak na Konferencję przedstawicieli przemysłu chilijskiego każe przypuszczać, że umowa taka w każdym razie nie obejmowałaby przemysłu saletrowego. Według angielskich sprawozdań z Konferencji, doprowadziła ona do zasadniczego porozumienia w sprawie utworzenia międzynarodowego kartelu azotowego pod kierownictwem I. G. Farbenindustrie i Etablissements Kuhlman. Chilijski natomiast przemysł saletrowy zapowiada szereg środków obronnych na wypadek obniżenia ceny azotu, na co się zresztą nie zanosi. Polski przemysł azotowy powinien w każdym razie bacznie śledzić dalsze posunięcia na terenie przemysłu światowego.

Konferencja powzięła następującą uchwałę, którą przytaczam w całości, gdyż obejmuje ona całokształt zagadnień, związanych z przemysłem nawozów sztucznych, a będąc tego przemysłu jak gdyby programem, zachowuje swą aktualność także i dla warunków polskich. Oto jej treść:

„Uczestnicy II Międzynarodowej Konferencji Azotowej na morzu Adryatykiem na pokładzie parowca „Lützw“, uważają zgodnie, że jedynie coraz

wydatniejsze użycie nawozów sztucznych może zapewnić wzrastającej ludności środki żywności i odzież, bez wzrostu cen. Wzrost użycia nawozów sztucznych jest zatem jednym z najważniejszych środków zapewnienia dobrobytu ludzkości. Dla urzeczywistnienia tego planu uczestnicy Konferencji wysuwają następujące postulaty:

I. *Wobec przemysłu*. 1) przy budowie nowych fabryk nawozów sztucznych obieranie miejscowości, umożliwiających najmniejsze koszty wytwarzania; 2) wykorzystanie wszystkich postępów naukowych i technicznych dla udoskonalenia i obniżenia kosztów produkcji; 3) wynajdowanie i produkowanie związków nawozowych, uwzględniających różnice gleby i klimatu; 4) dowóz nawozów sztucznych do odbiorców najkrótszą drogą i najmniejszym kosztem; 5) obniżenie ceny nawozów sztucznych do minimum, zapewniającego jednak przemysłowi zdrowe podstawy i umożliwiającego ciągle ulepszanie metod pracy. —

II. *Wobec rolnictwa*: 1) Wzmoczone użycie nawozów sztucznych aż do osiągnięcia maksymalnych wydajności; 2) ulepszenie użycia nawozów sztucznych przez gruntowne badania roślin uprawnych; 3) rozpowszechnienie wyników badań naukowych przez oświatę i propagandę. —

III. *Wobec rządów*: 1) Stworzenie i popieranie organizacji taniego i dostatecznego kredytu dla zakupu nawozów sztucznych przez konsumentów; 2) specjalna uwaga rządów wszystkich krajów na położenie finansowe rolnictwa“.

Jak widzimy, przemysł azotowy krajów reprezentowanych tak jest silny, że dla siebie ze strony rządów żadnego poparcia nie żąda. Inaczej, oczywiście, ma się sprawa w Polsce i dlatego tu obowiązki rządu w stosunku do przemysłu azotowego są daleko większe.

Warszawa.

A. HIRSZOWSKI.

ZATRUCIA ZAWODOWE PRZY FABRYKACJI BARWNIKÓW SMOŁOWYCH I PRODUKTÓW PRZEJŚCIOWYCH ORAZ SPOSOBY ZAPOBIEGANIA TAKOWYM.

(Ciąg dalszy).

Dwufenyloamina ($C_6H_5)_2NH$). Dwufenyloamina, którą można uważać za NH_3 z 2 atomami wodoru, zastąpionymi przez grupy fenyłowe (C_6H_5), uważaną jest przez Harnacka za powodującą u zwierząt zimnokrwistych powolny paraliż, zapewne z powodu chronicznych zmian krwi. Kobert twierdzi, że ciepłokrwiste zwierzęta mogą znosić duże dozy takowej, lecz później umierają z wycieńczenia, aczkolwiek niewiadomem jest, jak dalece pochodzi to z działania na krew.

Duże ilości dwufenyloaminy fabrykowano w Stanach Zjednoczonych podczas wojny, rozpuszczano następnie razem z nitrocelulozą w mieszaninie eteru i alkoholu, a następnie wcielano do prochów nitroglicerynowych. Niema żadnych wykazów co do jakichkolwiek otruc wśród robotników, fabrykujących i pakujących dwufenyloaminę, a jeżeli i działała ona na robotników,

fabrykujących proch bezdymny i prochy mieszane, to mogło być działanie jej maskowane przez inne substancje trujące: eter, alkohol, nitroglicerynę i octan amyłowcy.

Przy fabrykacji barwników dwufenyloaminę stosuje się dla produkcji zółcienia metanilowego i barwnika „Azogelb“.

Nitroaniliny ($C_6H_4NH_2NO_2$). Z 3 izomerów nitroaniliny dwa są ważne: para- i meta-związek. Robert i Ramboiseck są zdania, że para-nitroanilina jest więcej trującą od meta-związku; Gibbs i Hare mówią, że oba związki powodują tworzenie methemoglobiny i niedowład centralnego systemu nerwowego i serca; znaleźli oni, że najwięcej trującym jest para-związek, następnie orto- i wreszcie — meta. Lewis ze Sprague Memorial Institute, przeprowadzający doświadczenia ze zwierzętami, znalazł, że meta-związek jest więcej trującym od para-związku.

Para-nitroanilina jest bardzo ważną przy fabrykacji barwników nie tylko jako produkt przejściowy do barwników siarkowych i azowych, lecz także dla wytwarzania na włóknie łącznie z beta-naftolem jaskrawego barwnika czerwonego, znanego pod nazwą: „para-czerwieni“. Najwydatniejszym jest działanie para-związku na skórę, ponieważ powoduje on bardzo niebezpieczne, palące i świerzbujące wysypki; dlatego też winny być zachowane nadzwyczajne środki ostrożności, aby ochronić robotnika, zajętego mieleniem i parkowaniem takowego, od jego przykrego działania. P-nitroanilina może także spowodować poważne, a nawet śmiertelne otrucia: Bachfeld donosi o 9 wypadkach otrucia, z których 4 były poważne, gdyż spowodowały trudność oddawania moczu, przy piekącym bólu, lecz przy nieobecności krwi i białka w moczu. Lewin donosi z fabryki w Höchst o śmiertelnym wypadku z robotnikiem, pracującym 5 godzin w atmosferze pyłu p-nitroaniliny. Ostatnio zdarzył się śmiertelny wypadek w Stanach Zjednoczonych: pewien 27-letni biały robotnik pracował w ciągu 12 dni w fabryce barwników, w oddziale p-nitroaniliny, przyczem przedtem nie miał nigdy żadnej styczności z tym związkiem; w dzień wypadku pracował ok. 1 godzinę w suszarce, gdzie się suszyła p-nitroanilina na tacach; o charakterze wypadku nic nie wiadomo, powiadają tylko, że wspomniany robotnik otruł się pyłem, zapewne przez dotykanie suszącego się na tacy produktu; robotnika posłano do kąpieli, w której przebył około 1 godziny, następnie poprowadzono go do fabrycznego lekarza, w poczekalni którego w ciągu 20 minut stracił przytomność; aczkolwiek dano mu środki podniecające i zastosowano sztuczny oddech, ednak zmarł on w ciągu około 2,5 godzin po wypadku.

Meta-nitroanilinę przyrządza się z dwunitrobenzenu. Raporty o zawodowych zatruciach z tego oddziału nasuwają pewne wątpliwości, gdyż niemożliwym jest skonstatować, który z tych związków jest powodem zatrucia się; tem nie mniej zdarzają się wyraźne wypadki zatrucia m-nitroaniliną przy pracy, przy nieobecności DNB: np. 22-letniemu robotnikowi powierzono czyszczenie kadzi, w której fabrykowano m-nitroanilinę; robotnik ten zaczął się wkrótce skarżyć na ostry ból czoła, następnie dostał wymiotów i stracił przytomność; zabrano go do szpitala, a raporty głosiły: „wymioty, ataki omdlenia, ból głowy, przyspieszone tętno serca, bardzo głęboka cyjanoza: wargi i błony śluzowe prawie czarne“. O podobnym wypadku donoszą z New York Departament of Labor: w pewnej amerykańskiej wytwórni posłano również robotnika do wyczyszczenia naczynia, w którym przyrządzono m-nitroanilinę; pracował on od godziny 9-tej wieczorem do pół-

nocy; o północy poszedł na $\frac{1}{2}$ godziny na wieczerzę, a gdy z niej powrócił, zakomunikował starszemu robotnikowi, że się źle czuje z powodu ciągłych mdłości; mimo to kazano mu powrócić do pracy; o wpół do czwartej nad ranem znaleziono go bez przytomności; odesłano go do szpitala w stanie ciężkiej cyjanozy, z szybkim i płytkim oddechem i bardzo lichym pulsem; zciągnięta z żyły krew, w ilości 8 uncji, była koloru ciemnego i wolno koagulowała się; zrobiono mu zastrzyki soli, lecz stan jego się nie polepszył, wobec czego zrana zrobiono mu transfuzję krwi (500 cm.); po tym zabiegu i po zaaplikowaniu tlenu oraz środków pobudzających stopniowo zaczął się poprawiać, lecz nie odzyskał przytomności aż do godziny wpół do siódmej wieczorem; powracał do zdrowia bardzo powoli.

W pewnej artyleryjskiej wytwórni fabryковано podczas wojny meta-nitroanilinę na wielką skalę i stosowaną razem z *DNB* jako środek wybuchowy dla silnie wybuchających granatów; w tym oddziale wielu robotników chorowało od kontaktu z tym związkami i wchłanianiu oparów przy płókanii; odnośni robotnicy twierdzili, że otrucia są coraz silniejsze i że każdy następny atak trwał dłużej, niż poprzedni; objawy były charakterystyczne dla związków aminowych, z bardzo jątrzącym działaniem na skórę.

Metylo- i etylo-anilina ($C_6H_5N[CH_3]_2$ i $C_6H_5N[C_2H_5]_2$). Pochodne alkiilowe aniliny, dwumetyloanilina i dwuetyloanilina, są wyraźnie mniej trującymi od aniliny, a, jeśli zachodzi wypadek zatrucia, to możliwym jest, że substancją odpowiedzialną w rzeczywistości jest niezmieniona anilina. — Jeden wypadek, o którym donoszą, zdarzył się od bezpośredniego zetknięcia się z dwumetyloaniliną: u zbiornika z dwumetyloaniliną zepsuł się kran, a mechanik, starając się wkręcić nowy kran, opryskał sobie twarz. — Inny wypadek zdarzył się od oparów dwumetyloaniliny w r. 1916 w jednej amerykańskiej fabryce barwników: pewien 22-letni robotnik pracował tylko przez 2 tygodnie w nocnej zmianie; o wpół do jedenastej wieczorem wlał on na drabinę, przystawioną do kadzi z surowym fioletem, przyrządzanym z fenolu, dwumetyloaniliny i innych składników, podniósł wieko i pod wpływem oparów stracił przytomność, nie odzyskując jej aż dopiero po upływie 8 godzin; cyjanoza w tym wypadku była tak silną, że wezwany do wytwórni lekarz przypuszczał, że robotnik wleciał do kadzi z fioletowym barwnikiem; następnego dnia zabrano go do szpitala, przyczem poszkodowany uskarżał się na nadwyrężenie wzroku, hałas w uszach i silny ból brzucha: pozostawał on w szpitalu w ciągu tygodnia. — Drugiemu robotnikowi, opatrzonemu w tym samym szpitalu, powierzono przelewanie dwumetyloaniliny z jednego zbiornika do drugiego, wskutek czego zapewne zamoczył sobie ręce; pracował on od 8-ej rano do 3-ej po południu, a wtedy zakomunikował jednemu z chemików, że czuje szczypanie w palcach u nóg i w samych nogach, stopniowo rozszerzające się na łądzwie, — poczem osłabł i dostał mdłości; chemik kazał mu usiąść spokojnie na dworze na przeciąg jednej godziny; tymczasem robotnik nie wymyśl uprzednio swych rąk i nie zmienił ubrania; zabrano go potem do domu, gdzie osłabł jeszcze więcej, wkońcu stracił przytomność, wobec czego przewieziono go do szpitala, gdzie skontantowano u niego silną cyjanozę ze słabym, lecz szybkim pulsem; w 2 tygodnie później był jeszcze słaby i na umyśle trochę pomyłony.

Chlorowodorek aniliny. Związek ten aniliny wywołuje dokładnie te same objawy co anilina, dlatego też spotykamy dużo zatruc przy tej fabrykacji, chyba że, jak zazwyczaj, pracę wykonywa się w otwartej szopie lub w po-

mieszczeniu, obficie wentylowanem. — W jednym oddziale majster twierdził, że podczas jednego miesiąca gorącej pogody wszyscy robotnicy jego oddziału dostali cyjanozy; był on zdania, że najgorsze wypadki zachodziły od opryskania gorącym chlorowodorkiem skóry, która go bardzo szybko absorbowwała.

Śmiertelny wypadek zatrucia aniliną, o którym komunikowali White i Sellers na Kongresie Hygieny fabrycznej w Bruxelles w r. 1910, zdarzył się z robotnikiem, pracującym z chlorowodorkiem aniliny, — lecz spowodowany został samą aniliną, która prysnęła na ręce, twarz i ciało danego robotnika; zmarł on w 24 godziny. — Jednakowoż należy pamiętać, że chlorowodorek aniliny jest zdolny do wywołania typowego zatrucia aniliną: Price-Jones i Boycott użyli go w swych doświadczeniach zamiast aniliny i wywołali prawie wszystkie zmiany krwi, tak charakterystyczne dla aniliny.

Kwas sulfanilowy przyrządza się w tenże sposób, tylko przy użyciu kwasu siarkowego miast solnego. To samo niebezpieczeństwo grozi przy jego przyrządzaniu, lecz co do jadowitości wykończonego produktu w literaturze niema zdaje się żadnej wzmianki.

Benzaldehyd (C_6H_5CHO), lub olejek gorzkich migdałów, jest ważnym produktem przejściowym, który, jak dalece sięgają obecne wykazy nie działa trująco. — Kobert uważa go za nieszkodliwy dla zwierząt i niema raportów o tem, aby sprawiał jakiegokolwiek kłopoty przy fabrykacji barwników.

Para-amidofenol ($C_6H_4OH.NH_2$), otrzymywany przez redukcję para-nitroaniliny, jest ważnym produktem przejściowym, stosowanym głównie przy fabrykacji barwników siarkowych; prawdziwe niebezpieczeństwo w związku z tą operacją pochodzi od para-nitroaniliny, która jest z obu tych związków więcej trującą. W rzeczywistości wydzielanie przez organizm ludzki obu tych związków: nitrowego i aminowego, jest poprzedzone przez ich redukcję do p-amidofenolu, który wykryć można w moczu w postaci soli alkalicznej kwasu p-amidofenolo-etero-sulfonowego.

Para amidofenol jest jedną z tych substancyj, które wywołują niepokojące zapalenie skóry.

Nitrozo-dwumetyloanilina ($C_6H_4NO.N[CH_3]_2$) wywołuje także zapalenie skóry.

Naftyloaminy ($C_{10}H_7NH_2$), alfa- i beta-, są zdolne do wywoływania charakterystycznych objawów amido-związków.

Alfa-naftyloamina, jak dalece sądzić z literatury i opinii ludzi praktyki, nie wywołuje poważnej formy otrucia, choć według relacji Apfelbacha, zdarzył się wypadek cyjanozy z robotnikiem, pracującym w fabryce suchych farb i mieszącym rozmaite związki, z których jeden był alfa-naftyloaminą.

Beta-naftyloamina jest widocznie więcej trującą od alfa-związku i w jednej wielkiej wytwórni amerykańskiej. w której robotnicy stykają się z nią w oddziale dla surowego kwasu naftjonowego, zdarzają się wypadki, wywołujące nie tylko cyjanozę, lecz często trudność oddawania moczu, być może z powodu nadkwasowości tegoż; ta sama wytwórnia nie ma żadnych kłopotów z alfa-związkiem. — Wypadek krwimoczu, spowodowanego beta-naftyloaminą, jest zanotowany w raportach niemieckiej inspekcji fabrycznej z r. 1912.

Jest jeszcze kilka związków zawierających grupę amidową, o których należałoby wspomnieć:

Kwas antranilowy, stosowany do farb lakowych i przyrządzania Pigment-szkarłatu B, barwnika, używanego dla marek pocztowych, jest kwasem będzwinowym (benzoesowym) z jedną grupą amidową, przyłączoną do pier-

ścienia, czyli t. zw. kwasem o-amidobędźwinowym (o-amidobenzoesowym $C_6H_4.NH_2.COOH$); jest on zlekka trującym dla ludzi, aczkolwiek u żab wywołuje paraliż. — Klejst przyjął 2 g tego związku w ciągu 2-ch godzin i odnotował niepokój w żołądku, ślinotok i pocenie się, ale nic więcej. — Ester metylowy tego kwasu powoduje zapach kwiatu pomarańczy. — Żadna pochodna kwasu antranilowego nie zdaje się być trującą dla zwierząt ciepłokrwistych.

Amidoazotoluen, zwany czerwienią szkarłatną, jest znany lekarzom jako środek pobudzający wzrost tkanek, a z tego powodu stosowany przy poważnych oparzeliznach w celu przyspieszenia gojenia się takowych. — Zazwyczaj stosowanie jego dla tego celu nie pociągało za sobą żadnych nieprzyjemnych następstw, choć znane są dwa wypadki ostrego zatrucia po zastosowaniu szkarłatno-czerwonej maści, która spowodowała głębokie oparzelizny: cyjanoza, zawrót i ból głowy, małe podniesienie temperatury, szybki puls i białkomocz zostały wywołane przez zastosowanie tej maści; objawy znikły, gdy usunięto ubranie, a powróciły przy ponownem zastosowaniu maści.

Amidoazotoluen jest pochodną o-toluidyny i stosuje się przy fabrykacji barwników alizarynowych.

Fenylhydroxylamina, jak twierdzą, tworzy się przy fabrykacji benzydyny. Stykanie się z nią powoduje tworzenie się pęcherzy.

Związki chloru:

Chlorobenzen (C_6H_5Cl). Chlorowe pochodne pierścienia benzenowego uważane są za mniej trujące od takowych, nie zawierających chloru. — Doświadczenia, wykonane przez Mayera i jego współpracowników dla rządu francuskiego, wykazały, że chlorobenzen jest mniej trującym od samego benzeno. — Tem nie mniej możliwe są wypadki ostrego zatrucia chlorobenzenem, jak widać z raportów Mohra: ostatni opisał 10 wypadków ostrego i typowego zatrucia robotników, którzy w 7 wypadkach mieli do czynienia z chlorobenzenem i *DNB*, a w 3-ch z samym chlorobenzenem i którzy wykazali objawy podniecenia, jak gdyby byli po wypiciu wielu szklanek piwa.

Nitrochlorobenzen ($C_6H_4Cl.NO_2$). Nitrochlorobenzeny są znacznie więcej trującymi od chlorobenzenu. Zaobserwowano systematyczne objawy zatrucia zapomocą p-nitrochlorobenzenu w związku z redukcją tego związku na p-nitrochloroanilinę. Sturm znalazł, że o-nitrochlorobenzen jest bardzo lotny, a opary jego stanowczo są trujące dla zwierząt, już jeżeli obecne są w ilości mniej, niż 2—10 mg na 1 l powietrza; jest on więcej trującym od parazwiązku. Para-związek jest produktem przejściowym do błękitu siarkowego, a orto- dla anizydyny.

Dwunitrochlorobenzen ($C_6H_3Cl(NO_2)_2$), stosowany przy fabrykacji czerni siarkowej, spowodował zapewne więcej wypadków zapalenia skóry, niż którykolwiek inny związek przy fabrykacji barwników. — W jednej amerykańskiej wytwórni każdy pracujący w niej robotnik był pod tym względem mniej lub więcej poszkodowanym, a w pewnym momencie w lecie musiano wytwórnię tę zamknąć na pewien czas z powodu braku rąk roboczych. Jeden z robotników opisuje objawy, zaczynające się od świerzbień pod kolanami i w zagięciach łokci, a także wzdłuż wewnętrznej powierzchni ud; pojawiły się małe czerwone punkciki, które potem łączyły się, aby utworzyć napuchniętą masę, która paliła i świerbiła nieznośnie; czasami obejmowało to i twarz, przyczem

oczy zapuchały kompletnie. — W innej wytwórni chemicy cierpieli z racji dwinitrochlorobenzenu na ostrą świerzbę, tak, że byli zmuszeni do przewlekłego stosowania kąpieli alkalicznych.

Chlorek benzylu ($C_6H_5CH_2Cl$) jest toluenem z jednym atomem chloru, zastępującym jeden atom wodoru w grupie CH_3 , i

Chlorek benzalu ($C_6H_5CH[Cl]_2$), który jest podobny, lecz z 2 atomami chloru. Są to produkty z bocznym łańcuchem i nie tak trujące, jak t. zw. „chlorowane tolueny“, w których wodór pierścienia jest zastąpiony przez chlor ($C_6H_4CH_3 \cdot Cl$).

Chlorek benzylu, który stosuje się dla zielonych barwników, jest jednym z wielu „duszących gazów“, wywołujących szybkie i intensywne podrażnienie oczu z osłepianiem ich.

Chlorek benzalu, stosowany dla wytwarzania ważnego produktu przejściowego benzaldehydu, jest jeszcze więcej drażniącym dla oczu.

Przy fabrykacji chlorku benzylu wpuszcza się chlor do toluenu, a otrzymany chlorek benzylu, zawierający bezwątpienia zchlorowany toluen, wytłacza się i myje w otwartej szopie, — inaczej opary byłyby nie do zniesienia.

Zdarzył się następujący wypadek zmieszanego zatrucia zapewne chlorowanymi toluenami, chlorkiem benzylu i toluenem; pewien chemik pracował przy fabrykacji chlorku benzylu, przyczem nierzadko w atmosferze ciężkich oparów; podczas 9 miesięcy, w ciągu których pracował w laboratorium, stracił 25—30 funtów wagi, a ciało jego było zabarwione na kolor siny (cyjanowa); cierpiał on na bezsenność i taki upadek sił, że wkońcu stał się niezdolnym do wykonywania najprostszej pracy fizycznej; również i oczy jego dotknięte zostały, lecz przejściowo gdyż zapalenie zmieniło się zależnie od obecności w powietrzu oparów chlorku benzylu; zdawało mu się, że cierpi trochę na wątrobę, gdyż skarżył się na ból i specjalną wrażliwość w okolicach wątroby; lekarze orzekli, że był tu wypadek chronicznego zatrucia chlorotoluenami i chlorkiem benzylu.

Związki hydroxylowe:

O fenolu, hydroxybenzenie, już wspomniano.

Naftol ($C_{10}H_7OH$), który znajduje się w takim samym stosunku do naftalenu, jak fenol do benzenu, jest w swem działaniu podobny do fenolu, lecz jest mniej rozpuszczalny i mniej wyzerający.

Alfa-naftol jest silniejszym środkiem antyseptycznym od beta-związku i zapewne więcej trującym.

Sublimujący przy destylacji beta-naftol jest bardzo przykry w zapachu, drażni nieco skórę i działa przejściowo na oczy, lecz pozatem nie wywołuje żadnych stałych ujemnych efektów. Stosowanie betanaftolu w przemyśle zdaje się nie powoduje żadnych kłopotów, chyba małe, za wyjątkiem swego działania na skórę, — twierdzą bowiem, że opary beta-naftolu drażnią skórę, — lecz soda kaustyczna, stosowana przy użyciu beta-naftolu, jest chyba więcej odpowiedzialną za to, niż sam beta-naftol.

Nitrozo-beta-naftol powoduje zapalenie skóry.

Dwunitronaftol ($C_{10}H_6O[NO_2]_2$) jest barwnikiem, zwanym *Martiusgelb*, a także *Manchester Yellow*. Oddziaływa on, jak zwykle pochodne nitrowe pierścienia benzenowego, na krew i system nerwowy, lecz jest jednym ze słabszych członków tej grupy.

Pirydyny. O pirydynach, stosowanych przy fabrykacji antrachinonu i innych procesach wytwarzania barwników indantrenowych, mówią, że czynią człowieka „dopy“, wywołując ból i zawroty głowy i przytępienie inteligencji. Działają one również osłabiają na skórę, podobnie, jak czynią to smoliste substancje w fabrykach brykietek w Anglii: skóra staje się szorstką i wrażliwą jak od porażenia słońcem, i człowiek odczuwa ból, specjalnie po umyciu twarzy, rąk i przedramion, a także przy wychodzeniu na świeże powietrze.

Fosgen albo chlorek karbonylu (COCl₂). Fosgen został otrzymany przez Davy'ego w r. 1812 przez wystawienie mieszaniny równych części chloru i tlenku węgla na działanie światła słonecznego, skąd otrzymał swą nazwę z powodu roli, jaką odgrywało ono przy jego tworzeniu.

Na kilka lat przed wojną światową stosowano go przy fabrykacji barwników, głównie przy produkcji ketonu Michlera, i był on odpowiedzialny za kilka zatruc fabrycznych; obszerne zastosowanie jego w wojnie gazowej zmusiło do przeprowadzenia bardzo dokładnych studiów nad działaniem jego na organizm ludzki.

Fosgen zawdzięcza swe działanie trującemu faktowi, że się łatwo rozkłada w obecności wody na chlorowodór i dwutlenek węgla; rozkład ten dokonywa się wewnątrz ciała, gdy gaz osiąga najdrobniejsze oskrzela i pęcherzyki płuc i tam ulega działaniu pary wodnej, — a także zapewne, gdy się absorbuje przez skórę i osiąga tkanki rozmaitych organów, podlegając powoli rozkładowi. Wpływ fosgeny różni się od takowego chlorowodoru, ponieważ, podczas gdy ostatni atakuje górne przewody oddechowe i powoduje silne zapalenie krtań, kanału oddechowego i oskrzeli, fosgen nie wywołuje tego efektu dopóki nie przeniknie głęboko do płuc.

U ludzi, zmarłych od gazowego fosgeny, znaleziono płuca głęboko przekrwione i napełnione płynem; wokoło drobnych oskrzeli tworzą się ogniska zapalenia, które wywołują odoskrzelowe zapalenie płuc i mogą rozszerzyć się i wywołać tysiące wrzodów; obrzęk płuc i włóknika, zatrzymujące cyrkulację w płucach, mogą spowodować zwyrodnienie serca i jego rozszerzenie, czem mogą spowodować natychmiastową śmierć, — szczególnie, gdy ofiara zatrucia zmuszona jest do wysiłku fizycznego przy swem zagazowaniu.

Niemiecka inspekcja fabryczna komunikuje w r. 1913 o 3 wypadkach zatrucia fosgenem, przy których nikt nie umarł; podana pomoc polegała na zastosowaniu pary alkoholu, zmieszanej z tlenem. — Z angielskich fabryk barwników niema żadnych raportów o wypadkach zatrucia tym związkem, aczkolwiek kilka zdarzyło się w Stanach Zjednoczonych. — Jest niemożliwym określić, wiele takich zatruc zdarzyło się od roku 1914, ponieważ pod tym względem zachowywano wielką tajemnicę; znane są jednak 3 wypadki, z których jeden, wchodzący raczej w zakres przemysłu wojennego, niż fabrykacji garbników, wart jest specjalnej wzmianki, ponieważ wykazuje rozciągłość niebezpieczeństwa przy wypadku wymknięcia się z aparatury gazowego fosgeny: w pewnej wytwórni, która fabrykowała fosgen dla użytku wojny, coś się zepsuło i pewna ilość gazu ulotniła się w chwili, gdy około 180 ludzi znajdowało się w sąsiedztwie i co do których przypuszczano, że więcej lub mniej wchłonęło opary fosgeny; wszyscy razem zostali oddani pod dozór lekarski; u 20 z nich rozwinęły się objawy zatrucia, w pewnych wypadkach bardzo poważne, jednakowoż nie śmiertelne. Pewnemu włoskiemu woźnicy, który znajdował się o jakie 1000 jardów od miejsca wypadku, pozwolono wrócić do swej roboty, gdyż nie przypuszczano, by mógł podlec również zatruciu;

w końcu dnia człowiek ten powrócił do domu i uskarżał się na brak tchu; zawezwany lekarz orzekł, że jest to rozwijające się płatowe zapalenie płuc; tymczasem nazajutrz o 5-ej zrana włoch umarł, — a wypadek ten został zaliczony do wypadków zatrucia fosgenem. — Jeden z lekarzy, pielęgnujących pozostałych chorych, twierdził, że cierpieli oni na silny ból głowy, trwający ok. 72 godziny, dławienie się, wyczerpujący kaszel bez śliny, ogólne wyczerpanie i słabą działalność serca. U pewnego człowieka, murzyna, rozwinął się obrzęk płuc, z którego jednak dosyć szybko wyzdrowiał.

Co się tyczy zdolności trującej fosgenu, to Dzierzgowski, który podczas Wojny światowej zajmował się w Piotrogradzkiej Akademii Wojskowo-Medycznej badaniem działania rozmaitych gazów trujących, skonstatował, że jeżeli się oznaczy zdolność trującą chloru liczbą 100, to wyniesie ona u dwutlenku siarki 36, u kwasu pruskiego — 900, a u fosgenu — aż 3,000.

Ja osobiście uruchomiłem podczas Wojny światowej w Kuskowie, pod Moskwą, małą wytwórnię fosgenu i dostarczałem fosgen płynny Głównemu Zarządowi Artylerji w Piotrogradzie w bombach stalowych; miałem do czynienia z 2 wypadkami zatrucia fosgenem:

1) pierwszy wypadek zdarzył się z 40-letnim, zupełnie zdrowym żołnierzem, o nazwisku Zajac, który zaraz pierwszego dnia podtruł się podczas swej sześciodobnej zmiany fosgenem, gdyż, pracując przy chłodnicy, nad którą zazwyczaj unosiły się małe opary fosgenu, zdjął, wbrew bardzo surowej instrukcji, z twarzy maskę węglową Kummanta-Zielińskiego, tłómacząc się tem, że w tak parny dzień (a było to w lipcu 1916 roku), z maską na twarzy wytrzymać nie mógł; nazajutrz kazałem mu podnieść pustą stalową bombę do napełniania fosgenu i zanieść ją do chłodnicy; Zajac schylił się, by podnieść ową bombę (która ważyła raptem 26 funtów rosyjskich) i runął z nią na podłogę bez przytomności; lekarz i felczer fabryczny mieli sporo roboty z doprowadzeniem go do przytomności; nazajutrz opinja lekarska orzekła, że człowiek ten jest nadal do pracy fizycznej niezdolny, gdyż dzięki zwyrodnieniu mięśnia sercowego nawet przy najmniejszym wysiłku fizycznym może raptownie zgiąć; musiałem tedy powierzyć mu jedynie pracę kancelaryjną;

2) drugi wypadek zdarzył się ze mną osobiście: wychodziłem już z wytwórni, aby wrócić pociągiem do Moskwy, gdy zauważyłem, że ślusarz fabryczny operuje przy kranach miernika, w celu nasmarowania ich wazeliną; bojąc się, by się czasem przy tej operacji nie otruł, chciałem sprawdzić, czy kran od magistrali nie jest przypadkowo otwarty, — przy mojem jednak pierwszym dotknięciu wyskoczył kran ze swego gniazda, a wtedy w twarz wionęło mi kilkanaście litrów tlenu węgla, tyleż chloru i oczywiście trochę gazowego fosgenu; pamiętałem, żeby nie oddychać, przy wstawianiu jednak kranu do gniazda westchnąłem i wchłonąłem trochę gazu; po kilku minutach zrzuciłem sporo śluzu i poczułem, że oddychać prawie nie mogę; będąc w pełni władz umysłowych zaaplikowałem sobie wdychanie tlenu, lecz to mi ulgi nie przyniosło, a połknięte mleko wywołało bardzo przykrą i męczącą czkawkę. Po powrocie do Moskwy dano mi kofeiny „per os“ i obstawiono mię głębokimi talerzami z amonjakiem, który, wywołując bardzo intensywne łożawienia, przynosił mi trochę ulgi; mimo to przez kilka dni leżeć nie mogłem, musiałem tylko siedzieć z możliwie skurczoną klatką piersiową i szybkim i bardzo płytkim oddechem: lekarz skonstatował obrzęk płuc i zwyrodnienie mięśnia sercowego, powodujące arytmję serca.

Związki alifatyczne lub tłuszczowe:

Związkami tej serii, stosowanymi przy fabrykacji barwników, są: alkohol metylowy i etylowy, octany, chlorki, aldehydy i ketony,

Według Fränkla, poszczególne ogniwa serii metanu są mniej trującymi od takowych serii etylowej lub acetylenowej.

Jadowitość wzrasta ze wzrostem liczby atomów węgla, — lecz jest tu ważny wyjątek z tej reguły: alkohol metylowy jest wolniej trującym od etylowego, lecz jego działanie jest poważniejsze, ponieważ wolniej się utlenia. — Serje etylowe mają specjalne pokrewieństwo do centralnego systemu nerwowego i większość etylowych podstawionych produktów jest więcej trującą od metylowych.

Chlor wzmacnia działanie narkotyczne wszystkich związków tłuszczowych, a także przygnębiający wpływ na serce i naczynia krwionośne. W regule jadowitość wzrasta z wzrastaniem liczby atomów chloru: czterochlorek węgla jest więcej trującym od chloroformu.

Wprowadzenie grupy hydroksylowej (*OH*) zmniejsza jadowitość coraz więcej, zamieniając alkohole w glikole i gliceryny.

Zamiana grupy hydroksylowej przez grupę metylową lub etylową zwiększa jadowitość, głównie zaś działanie hypnotyczne.

Estry, octan etylowy i octan amyłowy posiadają działanie odmienne od alkoholu, uczęszczając oddech i odrętwiając centralny system nerwowy, bez żadnego działania pobudzającego.

Alkohol metylowy lub drzewny (CH_3OH). Pod względem jadowitości alkohol etylowy może być wręcz zlekceważony: słyszy się bajki o robotnikach, którzy dawniej ulegali upojeniu alkoholowemu przy fabrykacji barwników, gdy im powierzano czyszczenie alembików; lecz sprawa czyszczenia tych aparatów została w ostatnich latach bardzo ulepszoną: wdmuchuje się powietrze sprężone lub zaopatruje czyszczących w maski Draegera.

Alkohol metylowy jest daleko więcej niebezpieczny. Wypadek poważnego zatrucia, lecz bez ujemnego wpływu na oczy, zdarzył się jako skutek przetrzczenia alkoholu metylowego w aparacie destylacyjnym, przyczem robotnik wchłonął parę alkoholową. Donoszą o 2 wypadkach mieszanego zatrucia z New York Department of Labor: robotnicy czerpali alkohol drzewny i anilinę i mieszały je w jednym naczyniu.

Zazwyczaj przypuszcza się, że stosowanie alkoholu denaturowanego nie jest niebezpieczne, jest to jednak opinia mylna. Według przepisów United States Revenue Service, wolny od akcyzy spirytus zbożowy denaturowany przyrządza się w Stanach Zjednoczonych przez dodanie alkoholu metylowego do alkoholu zbożowego w ilości 2—20%; znajdują się tam także małe ilości, $\frac{1}{2}$ —1% pirydyny, przykro pachnącego i wywołującego mdłości destylatu smoły pogazowej. Alkohol denaturowany, stosowany zazwyczaj w amerykańskim przemyśle, zawiera 2—4% alkoholu drzewnego, lecz przy fabrykacji stosuje się często receptę: „10%“, ponieważ Rząd amerykański mniej ogranicza użycie tego rodzaju alkoholu denaturowanego. W pewnej fabryce barwników 10%-owa mieszanina alkoholu metylowego była uważaną za zgubną dla zdrowia przy fabrykacji żółcienia metanilowego, barwnika, otrzymywanego przez sprzęganie kwasu metanilowego z dwufenyloaminą w alkoholu denaturowanym, zawierającym 10% alkoholu metylowego. Są także znane wypadki podejrzanego zatrucia alkoholem metylowym w związku z fabrykacją dwumetyloaniliny i z przyrządzaniem anizydyny z nitroanizolu.

Z alkoholem metylowym miałem sporo do czynienia przy fabrykacji dwumetyloaniliny w Moskwie, w fabryce: „Trygor“; otóż, nie bacząc na to, że wszędzie w oddziale dla fabrykacji dwumetyloaniliny były porozklejane plakaty, głoszące, że alkohol metylowy jest trucizną, robotnicy jednak pili go i miałem sporo wypadków zaślepienia ich: w kilku wypadkach ślepotą ta była przemijająca, ale w 2-ch — zdaje się stałą; te 2 ofiary własnej nieostrożności zapracowały sobie potem na życie wyrobami koszykarskiemi.

Doświadczenia w Niemczech i w Austrii wykazały, że alkohol denaturowany, zawierający tylko 2% alkoholu metylowego, może u wrażliwych robotników wywołać objawy zatrucia. Nadzwyczaj rozmaita indywidualna wrażliwość na alkohol metylowy jest bardzo uderzająca, jak się pokazało przy słynnym zatruciu w Berlinie w r. 1911 w domu zajezdnym, gdy więcej, jak 100 osób zachorowało po wypiciu denaturowanej wódki; okazało się, że ta sama ilość wódki, która spowodowała u jednej osoby śmierć, u drugiej — stała ślepotę, wywołała u trzeciej tylko mało znaczące skutki. Niedawno doniósł J. M. Robinson z Duluth o wypadku kompletnej ślepoty, wynikłej od użycia alkoholu, zdenaturowanego zapomocą 4% alkoholu metylowego.

Aldehydy. Z aldehydów tej serii formaldehyd jest ważnym przy fabrykacji barwników: stosuje się go przy produkcji sztucznego indygo.

Iwanow zbadał działanie jego na zwierzętach i znalazł, że gdy wystawił je na działanie ciężkich oparów formaldehydu w ciągu 8—9 godzin, wtedy u zwierząt rozwijało się ropiące zapalenie oskrzeli i rozedma płuc. Loeb opisuje także zaatakowanie płuc, lecz znalazł oprócz tego, że wszystkie aldehydy szeregu tłuszczowego powodują destrukcyjne zmiany w otoczce arterji, wywołując stratę ich elastyczności i aneuryzm.

Ketony. Z ketonów aceton jest najwięcej znanym. Ketony wogóle zdają się być nieszkodliwe, w każdym razie niema raportów o jakichkolwiek szkodliwych wpływach na istoty ludzkie.

Podczas wojny stosowano aceton w wielkich ilościach dla fabrykacji prochu bezdymnego, lecz nie wynikły przy tem żadne komplikacje. Kobert twierdzi, że fabryczne otrucie acetonem jest niemożliwe, aczkolwiek egzystuje raport o niefabrycznym wypadku, wynikłym z zastosowania celuloidowego ubrania, nasyconego acetonem; wykazywałoby to, że jeżeli skóra znajduje się przez dłuższy czas w zetknięciu z acetonem, może zdarzyć się zatrucie. Archangielski badał działanie acetonu na zwierzęta i znalazł, że można go odzyskać z mózgu, a w małym stopniu i ze krwi i z wątroby zwierząt zatrutych. Zdaje się, że aceton posiada specjalne powinowactwo do centralnego systemu nerwowego; jest on środkiem narkotycznym, lecz tylko zlekka trującym; duże ilości takowego mogą być zadane i nagromadzone w ciele bez spowodowania śmierci; zastosowanie jego w wielkich dozach może spowodować narkozę, podobną do alkoholowego zatrucia, z którego powrót do zdrowia jest dosyć szybki; taką narkozę można też wywołać zapomocą wdychania oparów acetonu.

Siarczan dwumetylowy $((CH_3)_2SO_4)$ stosuje się w fabrykach barwników w Anglii, Niemczech i Stanach Zjednoczonych do metylowania aniliny. Nie jest on istotnym dla tej reakcji i zastosowanie jego nie jest bynajmniej uniwersalnym, gdyż dwumetyloanilinę można przyrządzić przy użyciu uniwersalnego lub alkoholu metylowego z tem zastrzeżeniem, że reakcję przeprowadzi się w autoklawie na gorąco i pod ciśnieniem; taniej jest jednak zastoso-

sować siarczan dwumetylowy, ponieważ nie potrzebne jest zastosowanie ani ciepła, ani ciśnienia.

Własności trujące tego związku dobrze są znane i w wielu wytwórniach uważają go za bardzo trujący przy użyciu, natomiast w innych swobodnie go stosowano, a kierownicy ostatnich twierdzili, że niebezpieczeństwo, grożące niby od siarczanu dwumetylowego, jest silnie przesadzone. Trudno jest w to uwierzyć, gdyż jak wiadomo, związek ten został przez Niemców wybrany dla wojny szarńcowej.

Wypadki zatrucia fabrycznego zostały opisane w r. 1902 przez Webera, z laboratorium Schmiedeberga w Strassburgu: zaszły 3 wypadki, z których 2 były śmiertelne i które zdarzyły się w fabryce Boehringera, około Mannheimu, oraz w fabrykach L. Cassella, około Hanau. Pierwszy wypadek zdarzył się z 48-letnim robotnikiem, który pracował w ciągu 4 godzin nad kotłem, z którego podnosiły się ciężkie opary siarczanu dwumetylowego; w końcu tego czasu poczuł on silny palący ból w gardle i w piersi; poszedł do lekarza, a w 48 godzin później został posłany do szpitala w stanie agonii: było tu zapalenie płuc w dolnych płatach z wyraźnymi oznakami lokalnego rozjątrającego działania na gardło; błony śluzowe przełyku i języczka zostały zniszczone i były także oparzelizny, pokryte strupami na powiekach; zmarł on tego samego dnia; badanie sądowe ciała (autopsja) wykazało zniszczenie błon śluzowych w gardle, tchawicy i oskrzelach, małe krwotoki do „serous“ pokrywy mózgu, płuc i serca, pewne obrzmienie wątroby i nerek i podwójne płatowe zapalenie płuc. Drugi wypadek zaszedł w tym samym czasie i w tem samym pomieszczeniu: 19-letni robotnik pracował w pewnym oddaleniu od kotła z siarczanem dwumetylowym; po pewnym czasie został zmuszony przerwać pracę, gdyż czuł palenie w piersi, kaszlał i płakał; przez tydzień cierpiał na chrypkę i bolesny kaszel, ból przy łykaniu, trudność oddychania i palenie w piersi; na trzeci dzień kaszel zaczął wytwarzać bardzo obfitą ropiącą się i krwawą ślinę i wywoływał wymioty śluzu; bardzo wolno przychodził do siebie; chrypka jego trwała 3 tygodnie, a obfita ślina ciekła przez 4 tygodnie; płuca jego nie były normalne aż do 10-tego tygodnia, a zapalenie oczu trwało 3 miesiące, stracił na wadze 12 funtów.

Trzeci wypadek zdarzył się z chemikiem, który rozbił naczynie, zawierające siarczan dwumetylowy i opryskał jakimiś 20 cm płynu swe ubranie; zdarzyło się to rano, wieczorem odczuł on silne bole w swem ciele, głównie w łędźwiach, ból oczu i palenie w piersi; wczesnym rankiem zawezwany lekarz znalazł oparzelizny 1—3 stopnia na brzuchu, genitaliach i udach; miał on silne zapalenie gardła, zapalenie oskrzeli z nieprzerwywającym się bolesnym kaszlem, obrzęk powiek, a oczy jego nie mogły patrzeć na światło; oparzelizny zagoiły się, lecz wydzieliny z oskrzeli się zwiększyły; zaczęło się zapalenie płuc, następnie żółtaczką i biąkomocz (albuminuria) przy wysokiej gorączce i szybkim pulsie, i śmierć na 4-ty dzień; obdukcji zwłok nie było.

Siarczan dwumetylowy jest oleistym bezbarwnym płynem z p. wrz. 188° C, lecz paruje przy temperaturze pokojowej, dając szare opary przy 50° C, które składają się z samego siarczanu dwumetylowego. Weber znalazł, że jego jadowitość zależy od całej drobin, nie od żadnej grupy, która mogłaby się odszczepić np. na alkohol metylowy i kwas siarkowy. Zadziwiająca właściwość siarczanu dwumetylowego polega na intensywnym rozjątrającym wpływie na wszystkie tkanki, nie tylko przy bezpośredniej styczności ze

skórą, lecz nawet przy działaniu jego oparów na tkanki płuc. U zwierząt wywołuje także zamroczenie i konwulsje. Niema dla niego żadnego antidotum, leczenie zaś jest przewlekłe.

Osobiście uważam siarczan dwumetylowy za jedną z najzdradliwszych trucizn, właśnie dzięki brakowi wszelkiego zapachu. Operowałem związkiem tym przy otrzymywaniu kodeiny drogą półsyntetyczną z morfiny; widać bezwiednie zatrąłem się wówczas bezwonnymi oparami tego związku, gdyż miałem przez dłuższy czas paroksyzmy wymiotów, przy szalonych wprost bólach głowy.

Stosowanie chlorku metylowego lub chlorometylu nie grozi żadnym niebezpieczeństwem, jak skonstatowali to Niemcy. Ko bert twierdzi, że jest on w porównaniu z chloroformem 4 razy mniej trującym; związek ten jest bardzo lotny. W raporcie Gerbisa znajduje się historia 2 wypadków zatrucia oparami chlorku metylowego: zatruli się ślusarze, którym powierzono czyszczenie od czasu do czasu gazomierza, przez który przepuszczano chlorek metylu; obydwaj byli ludźmi starszymi, z kąd łatwo objaśnić ich wrażliwość na ten związek; dostawali oni ataków senności, poprzedzanej niekiedy przez bredzenie, i obaj ulegli znacznemu nadwyrężeniu wzroku.

(C. d. n.)

ZE SPRAWOZDAŃ POLSKIEJ AKADEMJI UMIEJĘTNOŚCI.

Na posiedzenie zwyczajne Wydziału matematyczno-przyrodniczego w dniu 2 kwietnia 1928 r. Czł. St. Pieńkowski przesłał rozprawę p. H. Jeżewskiego p. t.: *Nowe pasma wodorowo-rtęciowe w nadfiolecie.*

Autor wykrył układ pasm, dotychczas nieobserwowanych, w widmie mieszaniny wodoru z parą rtęci, pobudzanej do świecenia zapomocą wyładowań oscylacyjnych. Pasma te zajmują obszar w dalszym nadfiolecie, rozciągający się od λ 2537 Å do λ 2190 Å, i okazują budowę dwójkową. Z czterech wykrytych pasm tylko dwa środkowe $\lambda\lambda$ 2264.0 Å i 2367.3 Å mogły być bliżej zbadane. Autor wyodrębnił w nich po dwie gałęzi dodatnie i po jednej ujemnej, a częściowo również gałęzi zerowe. Wspólną linię zerową gałęzi ujemnej i jednej z dodatnich znaleziono, posługując się kryterjum, jakie daje rozkład natężeń. Ponieważ gwózwica, ograniczająca pasmo, utworzona jest przez tę gałąź dodatnią, w której zbieżność prążków jest powolniejsza, co wskazuje wzrost rozszczepienia dwójek z rosnącą liczbą kwantową obrotu, należy zatem przypuszczać, że linia zerowa drugiej pary gałęzi (z której wyodrębniono tylko gałąź dodatnią) zlewa się z linią zerową pierwszej pary lub leży od niej bardzo blisko. Mając w ten sposób wyznaczone położenia linii zerowych, osiągnięto podstawę do numeracji i prążków, przyczem okazało się koniecznem przyjęcie ułamkowych liczb kwantowych obrotu aby był spełniony związek $A_1 < A$, gdzie A_1 i A oznaczają liczby falowe zasadnicze w równaniach: $\nu = A_1 + Cm^2$ dla gałęzi zerowych, i $\nu = A + Bm + Cm^2$ dla gałęzi ujemnych i dodatnich. Spółczynniki równań gałęzi dodatnich i ujemnych zostały obliczone metodą najmniejszych kwadratów, przyczem wzięto pod uwagę również wyrazy z trzecią i czwartą potęgą m . Prążki gałęzi zerowych nie dały się uporządkować w sposób pewny, przeto spółczynników równań tych gałęzi nie obliczano. Mając stałych $2B$, znaleziono wielkości momentów bezwładności cząsteczek i odległości jąder. Ponieważ momenty bezwładności okazały się mniejsze od wyliczonych dla pasm wodorowo-rtęciowych Hulthéna, a cieniowanie (ku czerwieni) jest również odmiennie niż tamtych pasm, ponieważ z drugiej strony zachowanie warunków czystości rtęci i wodoru oraz aparatury pozwala stwierdzić, że nośnikiem badanych pasm jest cząsteczka wodoru rtęci, nasuwają się zatem dwie możliwości: albo cząsteczka, promieniująca badany układ, jest znaczenie

odkształcona, albo też jeden z tworzących ją atomów jest zjonizowany. Ostatnie przypuszczenie, usprawiedliwione dzięki występowaniu towarzyszących pasmom prążków iskrowych, może znaleźć poparcie w regule Ludloff'a, dotyczącej zależności kierunku cieniowania pasm od liczby elektronów w cząsteczce. Reguła ta musiałaby być uogólniona do związków jonowych, co można uczynić, kierując się analogią do widm seryjnych, w których układy dwójek zamieniają się na układy trójek, lub odwrotnie, bądź przy przejściu do następnego pierwiastka w układzie periodycznym, bądź przy jonizacji.

DZIAŁ SPRAWOZDAWCZY.

9. TECHNOLOGIA BARWNIKÓW I WIELKIEGO PRZEMYSŁU ORGANICZNEGO.

Z. PUŁAWSKI.

POSTĘPY W DZIEDZINIE BARWNIKÓW AZOWYCH.

Barwniki azowe ze względu na wielkie ilości produkowane i konsumowane tego artykułu, na jego różnorodne zastosowanie, ze względu na swą względną tanią, wreszcie ze względu na olbrzymią, większą niż w każdej innej dziedzinie barwników, liczbę patentów — zajmują jeszcze i w dobie obecnej w barwnikarstwie stanowisko bardzo poważne, jeśli nie dominujące. Są one czemś podobnym do piechoty wśród innych rodzajów broni, bez której jak dotąd, żaden dowódca obyć się nie może. Jeśli wyrażłem się wyżej „jeszcze“ — miałem na celu podkreślić, że barwniki azowe przeżywają obecnie kryzys. Minęły już czasy gorączkowej i płodnej działalności wynalazczej w tej dziedzinie, która stworzyła wielki gmach chemii azowej i dała technice cały szereg wartościowych barwników, obok całej powodzi małowartościowych. Piękne odcienie, bogactwo ich skali, tanią, względną prostota fabrykacji są to bezwątpienia ważne zalety, jakimi odznaczają się barwniki azowe. Jednakże znalazły one w innych grupach, np. w grupie kadziowej, konkurentów poważnych, przez których zostały pobite i to w dziedzinie technicznie bardzo ważnej, bo w dziedzinie trwałości. Dominującym hasłem techniki współczesnej w dziale farbiarsko-barwnikarskim jest trwałość wyfarbowań na wszelkiego rodzaju czynniki. Taka jest faza wymagań, która wzrasta ewolucyjnie w miarę rozwoju techniki. Wymagania w tym względzie będą bez wątpienia wzrastały i dalej stale, choćby dlatego, że np. sama technika wykończalnictwa ciągle się udoskonala, a zarazem i komplikuje, i producent barwników musi swój barwnik przygotowywać na zetknięcie się z coraz to nowymi czynnikami, związanymi z produkcją tkanin farbowanych, nie mówiąc już o tem, że podnoszenie się stopnia kultury w krajach mało cywilizowanych pociąga za sobą wzrost popytu na wyfarbowanie trwałe. Słyszało się już głosy, że barwniki azowe przeżyły się i że czeka je wkrótce los innych grup dawno zapomnianych. Jeśli jednak przyglądać się życiu, to przeczy ono temu; widocznie zalety barwników azowych mogą jeszcze zapewnić im pierwszorzędną miejsce na rynku. A dalej, barwniki azowe usiłują i to niejednokrotnie z doskonałym skutkiem przystosować się do coraz to ostrzejszych wymagań. Tak jak dawniej, tak i dziś jeszcze ilość zgłoszonych nowych patentów w tej dziedzinie jest największa, większa niż w dziedzinie np. o wiele młodszej, dziedzinie antrachinonu. Kryzys o którym wspomniałem, można obserwować wyraźnie jedynie w niektórych dziedzinach barwników azowych, o czym będzie mowa niżej.

Jeśli chodzi o czysto naukowe badania w tym dziale, to trudno zauważyć tutaj rzeczy wybitniejsze, o epokowym znaczeniu. Są to przeważnie rzeczy o charakterze drobniejszych przyczynków. I tak np. naukowo-techniczne znaczenie ma praca C. P. Harrisa i N. M. Elliasa¹⁾ próby dwuazowania zapomocą siarczanu nitrozyłu (kryształy komorowe). Znaczenie czysto naukowe ma praca B. Houstona i T. B. Johnstona²⁾, dotycząca dwuazowania trzech nitroanilin zapomocą nadtlenu azotu, potwierdzająca pogląd, że nadtlenek azotu jest to azotan nitrozyłu $O:N.O.NO_2$.

To że zjawiają się podobne prace dowodzi pewnego wyczerpania się tematów w dziedzinie azowej, która jakby wchodzi w uliczkę bez wyjścia. Myśl nie uganiania się za efektownymi rezultatami, ale zwraca się już ku samym podstawom, ku modyfikacji samego procesu dwuazowania.

Stosunek barwy do budowy barwnika azowego był przedmiotem kilku prac. E. Wanner i J. Obermiller³⁾ dyskutują wpływ rozjaśniający grup sulfonowych. W. W. Lewers i A. Lowy porównywali 33 barwniki azowe z *H*-kwasu z odpowiedniami z acetylo-*H*-kwasu. Że wiązanie siarczkowe -S- jest silnie batochromujące, zaś sulfonowe hypsochromujące, dowodzą tego doświadczenia G. D. Palmera i E. E. Reida⁴⁾ oraz H. H. Hodgsona i F. W. Handleya⁵⁾. Znaczenie pracy naukowej jednakże wiążącej się z technicznie ważnym działem barwników z naftolu *AS* ma badanie mikroskopowe i identyfikacja tą drogą barwników lodowych z grupy naftolu *AS*, opisana przez Lochnera⁶⁾. Badaniu podlegają kryształki otrzymane z ekstraktów barwnika, ściąganych z włókna zapomocą kwasu octowego. F. M. Rowe i E. Lewin⁷⁾ zajmowali się teorią naftolu *AS/BR*.

Prace o kierunku technicznym w tym okresie idą w myśl pewnych aktualnych haseł, które nietrudno ustalić. W każdym dziale barwników dominuje obecnie hasło ogólne: producent barwników winien dążyć do radykalnego uproszczenia pracy farbiarza. W dziedzinie np. barwników kadziowych spotyka się uproszczenia wręcz rewolucyjne, usuwające potrzebę stosowania skomplikowanych procesów kadziowania. Myślę tu o Indygosolach fabryk niemieckich i szwajcarskich, a także o mniej u nas znanych Soledonach Twa angielskiego Scottish Dyes. W dziedzinie azowej odbiciem powyższego dążenia jest nader ważne umieszczenie na rynku w r. 1926 związków dwuazowych stabilizowanych. Wiąże się to naturalnie jedynie z tą grupą barwników azowych, która przedstawia pewne komplikacje w farbowaniu, t. j. lodowych. Te zaś zarazem ze względu na swą trwałość mają obecnie rosnące zastosowanie. Trzy firmy z. I. G. przyczyniły się do wypracowania powyższego wynalazku. M. L. & Br. 30 lat temu (pat. ang. 1645 (1896) otrzymali trwałe podwójne chlorki cynku dwuazowanych aminoazozwiązków. Patent B. A. S. F. rozszerza to na proste związki dwuazonowe niesulfonowanych amin rzędu benzolowego. Trudność suszenia tych związków przewycięża dowcipnie Gr.-El.⁸⁾ przez dodanie częściowo odwodnionego siarczanu glinowego, który wiążąc swobodną wilgoć daje doskonale suchy proszek. Nowy ten produkt zapewne wyprze całkowicie z rynku stare wolno sprzęgające się nitrozaminy, o czym wspomina również H. T. Bucherer⁹⁾.

1) C. P. Harris i N. Elias, P. amer. 1.685.145.

2) B. Houston i T. H. Johnston, J. Amer. Chem. Soc. 47, 3011 (1925).

3) E. Wanner i J. Obermiller, Z. angew. Chem. 38, 513 (1925), Ber. 58, 982 (1925).

4) G. D. Palmer i E. E. Reid, J. Am. Chem. Soc. 48, 528 (1926).

5) Hodgson i F. W. Handley, J. Chem. Soc. 29, 542 (1926).

6) Lochner, Textilber. Wiss. Ind. Handel. 6, 914 (1925).

7) F. M. Rowe i E. Lewin, J. Soc. Dyers Colorists, 41, 354 (1925).

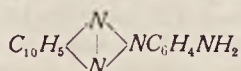
8) P. ang. 246181, 246870.

9) T. Bucherer, P. ang. 249256.

Drugie dominujące hasło w dziedzinie wszystkich barwników to osiągnięcie możliwie wysokiej trwałości i to nie tylko na światło, pot i t. d., lecz i na folusz, gotowanie w kotłach, potting i t. d. Ponieważ w grupie azowej najtrwalsze barwniki są to przeważnie barwniki lodowe i chromowe, te dwie dziedziny skupiały główną uwagę w dobie ostatniej.

Jeśli chodzi o barwniki lodowe, to dzięki zastosowaniu coraz powszechniej- szemu naftolu AS, będącego jak widać ze statystyk światowego rynku barwnikowego poważnym konkurentem innych popularnych czerwieni, jak alizaryna i czerwień p-nitroanilinowa, barwniki lodowe znów stały się bardzo aktualne. Główna uwaga zwrócona jest na grupę naftolu AS, wzgl. aryamidów kwasów oksynaftoesowych. W dziale tym panuje istna powódź patentów. Pewne zainteresowanie wywołały t. zw. patenty selekcyjne Gr. - El. ¹⁾, dotyczące pewnych barwników lodowych, powstających przez sprzężenie aryamidów kwasu oksynaftoesowego, odznaczające się szczególną trwałością na gotowanie w kotle. Produkt m-ksylidydu kwasu oksynaftoesowego z m-ksylidyną-4 lub jej 6-chloropochodną, jako komponentem czynnym daje produkt trwały na światło. Zajmowano się również i znalezieniem nowych zasad, które mogą być użyte jako komponenty do dwuazowania i sprzężania z aryamidami kwasu oksynaftoesowego. Wyżej wspomniani M. Rowe i S. Lewin ²⁾ podają cały szereg nowych zasad do podobnych sprzęgań. Z nowych takich zasad można tu wspomnieć: 4-benzoilo-sulfonylo-alkilamino-2-arylaminy dające odcienie bordo — 4-benzolo-sulfonyloalkilamino-2-arylaminy dające odcienie bordo — aminoazozwiązki np. p-amino-benzylodwumetylamina sprzężana z naftylaminą dająca czernie — amino-benzo- i naftatriazole dające czerwienie — o- i p-amino dwufenyle i ich pochodne dające czerwienie i borda — m- i p-aminobenzaldehydy, które sprzężane z α-naftylaminą, a dalej na włóknie z naftylamidem kwasu oksynaftoesowego dają czernie.

Schmidt i Hagenboecker ³⁾ zastosowali tu naftatriazole typu



Dają one z aryamidami kwasu oksynaftoesowego czerwienie od szkarłatu do borda. W związku z tem można wspomnieć prace C. B. Crippa ⁴⁾, H. T. Bucherera i F. Stickela ⁵⁾ i G. Chariera i A. Beretty ⁶⁾ o otrzymywaniu tychże benzo- i naftatriazoli ze związków o-aminowych przez utlenianie.

W Zakładzie Wielkiego Przemysłu Organicznego i Farbiarstwa Politechniki Warszawskiej badano arylo-amidy kwasu β-oksynaftoesowego otrzymane z m- i p-dwum-amin, z których tylko nieliczny odsetek mógłby znaleźć zastosowanie techniczne. Patent Ciba wnosi dalszą nowość do tego działu, zgłaszając zastosowanie 4-oksynafto-letonów do barwników lodowych ⁷⁾.

Barwniki lodowe na wełnie i wełnie chromowanej otrzymuje się przez impregnację wełny sulfonowanymi naftolami i sprzężanie z komponentem dwuazowym ⁸⁾. Na tem skończyliśmy przegląd nowości w dziale barwników lodowych. Zanim zajmujemy się barwnikami chromowymi, warto dorzucić kilka słów dotyczących problemu

¹⁾ P. ang. 235169, 256806, 256808—9, 250909.

²⁾ Rowe i S. Lewin, P. szw. 111276, P. ang. 255900, 255072.

³⁾ Schmidt i Hagenboecker, Ber. 54, 2191 (1921) i P. niem. 338926.

⁴⁾ Gazz. Chim. ital. 55, 765, (1925) Ann. 1926, 307.

⁵⁾ J. prakt. Chem. 110, 309 (1925).

⁶⁾ Ann. 307 (1926).

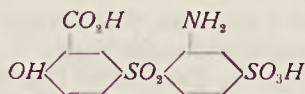
⁷⁾ P. amer. 1582029.

⁸⁾ P. amer. 1579121.

trwałości barwników azowych wogóle, który jest zawsze aktualny. Stwierdzono, że trwałość barwników na folusz często powiększa się przez „obciążanie” ich komponentów. Firma Bayer ¹⁾ podaje produkty sprzęgania p-toluolo-sulfonyl-etylo-H-kwasu z o-dwuazofenetolami, jako czerwienie błękitnawe, trwałe na folusz. Trwałym na folusz jest również obciążony w swym komponencie produkt sprzęgania m-amino-benzaldehydu i produktu kwaśnej kondensacji arylamidowo-formaldehadowej. Gr.-El. ²⁾ stosuje tę samą zasadę do otrzymania barwników trwałych na folusz z mono-amino-dwufenyli: zastępuje obie grupy aminowe przez chlor, nitruje i redukuje produkty. Dalszym aktualnym problemem, który łatwo spostrzec w działalności producentów barwników azowych jest opracowywanie nowych barwników na włókna mieszane, oraz na jedwab wiskozowy. M. L. & Br. ³⁾ np. polecają dla farbowania mieszaniny wełny z jedwabiem barwniki azowe, posiadające zamiast grup karboksylowych grupy estrowe, co zawarli także w ogólnym patencie, dotyczącym stosowania grup estrowych ⁴⁾. Barwniki na jedwab były opracowane w patencie, będącym rozwinięciem starego patentu na cytroniny ⁵⁾. Chodzi tu o nitrację produktów sprzęgania dwufenyloaminy ze związkami dwuazonowymi sulfonowanymi. Otrzymuje się barwniki żółte, odpowiednie na jedwab, skórę i wełnę. Jasno-zielony barwnik na jedwab otrzymuje się przez sprzęganie kwasów dwuaminosulfonowych monoacetylowanych uprzednio z 2-etoksy-1-naftyłamino-6 lub 7-sulfonowymi kwasami, a dalej z acetylo-S-kwasem.

Barwniki chromowe są drugim działem, który budził w czasach ostatnich nieustanną uwagę. Pracowano nad problemem otrzymywania barwników chromowych nowych, niezmiennających swego odcienia po chromowaniu, lecz rezultaty z tej pracy nie były zadowalające, gdyż żaden a tego rodzaju barwników nie zdołał się przedostać na rynek.

British Dyestuff Corporation proponuje w celu utrwalenia odcienia oddzielić grupę chromoforową od innych grup, podlegających chromowaniu, zapomocą „mostu” sulfonowego (SO_2) lub siarczkowego (S) jako przykład podaje ⁶⁾, żółcień nie zmieniającą odcienia podczas chromowania, otrzymaną ze sprzęgania z fenylometylopyrazolonem takiej aminy:



Aminę tę otrzymuje się przez kondensację 5-sulfinosalicylanu sodu z 1-chloro-2-nitro-benzozosulfonowym kwasem i redukcję tego projektu.

Próby otrzymywania barwników niezmiennających barwy w chromowaniu spotykamy w patentach niemieckich 268791, 272437, 274081 — 2, 276321, 288839, 416617 i angielskich 209723, 229330.

Jako komponenty na barwniki żółte podaje I.G. ⁷⁾ pyrazolony otrzymane z amino-sulfonów przez dwuazowanie, redukcję i kondensację z estrami-ketonowymi. Barwniki trojarylometanowe otrzymane ⁸⁾ przez kondensację hydrolu Michlera z powyższymi amino-sulfonami i sprzęganie produktów z pyrazolonami, naftolami i t. p.

¹⁾ P. ang. 229330, 252182. P. szw. 116152.

²⁾ P. niem. 428093 i P. amer. 1587005.

³⁾ P. ang. 247224.

⁴⁾ P. ang. 261769.

⁵⁾ I. G., P. ang. 252617, P. amer. 1590728.

⁶⁾ P. ang. 245865, 260058, 262243.

⁷⁾ P. ang. 245765.

⁸⁾ Brit. Dye. Corp. P. ang. 256775.

ującą podobne własności. Chromowanie i utlenianie leukozwiązków ma miejsce jednocześnie, dając ten tam odcień, jaki daje leukozwiązek przy samem utlenianiu bez chromowania.

Kwas p-fenylendwuaminosulfonowy, tetrazowany w dwu stadjach Durand i Hugenin¹⁾ i sprzęgany z kw. salicylowym lub krezotynowym daje oranż chromowy. W Zakładzie Wielkiego Przemysłu Organicznego i Farbiarstwa Politechniki Warszawskiej opracowano w swoim czasie J. S. Turcki, Z. Puławski, B. Hillebrandt i H. Bortnowska²⁾ nową dość prostą metodę otrzymywania kwasu p-fenylendwuaminosulfonowego i naszkicowano możliwości barwnikowe z tego półproduktu. Patent wyżej wspomniany otwiera temu półproduktowi możliwości w barwnikach chromowych.

Brunaty chromowe zgłasza patent I.G.³⁾ Są to brunaty disazowe, chromowe, które otrzymuje się przez sprzęganie kwasu 4-aminoftalowego-3-amino-5-sulfosalicylowego z kwasem Cleve i dalej z kwasem salicylowym albo krezotynowym. Dobrze znane czernie eriochromowe z nitro-naftalino-sulfo-1-2 dwuazotlenku i α - lub β naftolu dają zwykle pochodne przez redukcję zapomocą siarczku sodu wobec glicerolu⁴⁾, lub przez redukcję i traktowanie formaldehydro-bisulfitem⁵⁾. Znane patenty otrzymywania barwników zchromowanych w substancji zostały rozszerzone w patentach C. I. B. A. ⁶⁾.

Nowe komponenty, nadające się do barwników chromowych były również opracowane w dość znacznej liczbie. Takim komponentem jest np. kwas 2-naftolo-4 i 5-dwukarbonowy, jako komponent bierny. Wśród komponentów czynnych lub końcowych jest np. kwas 2-naftylamino 4, 5 dwukarbonowy⁷⁾. Trwałe w pottingu są barwniki chromowe, otrzymane z tegoż 2-naftylamino-4 i 5-dwukarbonowego kwasu i kwasu o-krezotynowego⁸⁾. Kwasy barbiturowe, jako komponenty bierne dają z o-dwuazofenolami barwniki chromowe dobrej trwałości, odcieni od oranżu do czerwieni i brunatów⁹⁾, 1-naftolo-8-sulfamid i różne podstawione jego pochodne tworzą końcowe komponenty, dobrze nadające się na fiolety i błękity z o-dwuazofenolami¹⁰⁾. 2-amino-4-sulfo-1-naftolo-8-sulfamid z naftolem, pyrazolonami i t. d. daje podobne odcienie chromowe¹¹⁾.

Kryzys wynalazczości w dziedzinie barwników azowych, o którym była mowa wyżej, uwydatnia się najsilniej w najliczniejszej i najlepiej opracowanej grupie, której słabą stroną jest względnie niska trwałość, mianowicie w barwnikach bezpośrednich. Mało tu widać nowości.

Zamiast m-fenylendwuaminy w Czerni Bezpośredniej Głębokiej, tym prawdziwym filarze tego działu, Griesheim-Elektron proponuje stosować 1, 5 naftylendwuaminę¹²⁾. Trwałe odcienie błękitnawo-czerwone otrzymuje się przez sprzęganie karbonylo-J-kwasu z dwiema cząsteczkami barwnika azowego z 2.6.8 naftylamino dwusulfo-

¹⁾ P. ang. 255086.

²⁾ Przemysł Chem. **11**, 562, (1927).

³⁾ I. G., P. ang. 251637.

⁴⁾ P. szwajc. 117163.

⁵⁾ P. ang. 258854.

⁶⁾ P. szwajc. 115111, 116503, P. ang. 257820, 260830, P. amer. 1581572, 1588458, 1590482, 1598169.

⁷⁾ Anselm, Ber. **32**, 3286. (1899) CIBA 1899. P. ang. 226394, szwajc. 116728, amer. 1598169.

⁸⁾ CIBA, P. ang. 246394, szwajc. 116728, amer. 1598169.

⁹⁾ CIBA, P. ang. 257797.

¹⁰⁾ CIBA, P. szwajc. 115461—7, 115635, P. amer. 1590482.

¹¹⁾ CIBA, P. ang. 231149.

¹²⁾ P. ang. 253377, P. amer. 1590042.

nowego kwasu i aniliny lub krezydiny¹⁾). Fosgenowanie mieszaniny odpowiednich barwników aminoazowych daje barwniki zielone i żółte, bezpośrednie, dające czyste białe wywaby²⁾).

Barwniki bezpośrednie trwałe w chlorze otrzymano z aminoazowiazków przez gotowanie z kwasem dwunitrotylbenodwusulfonowym. Podchloryn utrwala je na działanie alkaliów³⁾).

Dwuamina, możliwa do zastosowania w barwnikach bezpośrednich, jest to dwuamino-dwuksenilo-karbamid, otrzymany z aminoacetylo-benzydiny i dwusiarczku węgla, a dalej hydrolizowany. Daje ciemnobłękitny barwnik z dwiema cząsteczkami *H*-kwasu.

Jeśli zwrócimy się do przemysłu, to widzimy, że poważna pozycja zdobyta w nim przez barwniki azowe nie zmniejsza się i nie słabnie. Ustalenie szczegółowych danych, dotyczących produkcji, konsumpcji, importu i eksportu barwników azowych w różnych krajach jest rzeczą bardzo trudną z kilku powodów. Przedewszystkiem większość publikacji urzędowych czy przemysłowych uznaje jedynie podział barwników według grup farbiarskich nie zaś podług ich pochodzenia. Barwniki azowe kryją się tu w różnych grupach. Dalej szereg producentów wyraźnie zastrzega sobie, aby wydawnictwa nie publikowały ich danych statystycznych, dotyczących całego szeregu barwników.

Jedynie np. oficjalne publikacje Stanów Zjednoczonych i Francji podają dane szczegółowe dotyczące obrotu w dziale barwników azowych.

Tytułem przykładu przytoczymy dane tego kolosalnego odbiorcy i producenta barwników, jakim są Stany Zjednoczone w obecnej chwili. Największe postępy naturalnie uczyniono tu w dziedzinie barwników lodowych i barwników dla włókien mieszanych i jedwabiu sztucznego. Ceny spadły, produkcja wzrosła, jednak największy postęp przypada w dziale barwników w Ameryce nie na barwniki azowe, lecz na kadziowe, których produkcja stale wzrasta. W Stanach Zjednoczonych sprzedano ogółem w roku 1926, ostatnim za jaki zebrano dokładne dane, okragło 86 milionów funtów czyli ok. 38 milionów *kg* barwników, z tego zaś barwników azowych (mono-, dis-, tri- i tetrakis) ok. 26 milionów funtów, czyli ok. 11700000 *kg*, co stanowi około 30% całego obrotu barwnikowego. Na rynku było w Stanach Zjednoczonych najczęściej spotykanych 41 marek barwników monoazowych, 95 disazowych, 17 triazowych i 2 tetrakisazowe. Dane statystyczne większości tych marek nie zostały na wyraźne żądanie fabrykatów ujawnione w statystyce. Sprzedano barwników azowych za ok. 14 milj. dolarów, podczas gdy całkowita suma sprzedanych barwników wszystkich klas wynosi 36 milj. dolarów. Poważne miejsce w całości produkcji i konsumpcji barwników, a dominujące w dziale azowym zajmują w Stanach Zjednoczonych barwniki bezpośrednie na bawełnę. Obejmują one 20,5% całej produkcji barwnikowej w r. 1926. Od r. 1925 nastąpił wzrost o 22% produkcji. Największy popyt jest obecnie na barwniki trwałe łącznie z lodowymi. Ameryka produkuje w r. 1926 o 20 marek barwników bezpośrednich więcej, niż w r. 1925. W tej klasie na czele stoi czerń bezpośrednia głęboka (Direct black *EW*, Direkttiefschwarz). Stanowi ona 6% całości. Sprzedano jej 6 milj. funtów, czyli 2700000 *kg*. Dalej idzie błękit bezpośredni 2 *B* 1 milj. funtów, czyli ok. 450000 *kg*. Czerń rozwijana *BHN* — 933000 funt. czyli ok. 380000 *kg*. Brunat bezpośredni 3 *GO* — 734000 funt., czyli ok. 330000 *kg*. Import z zagranicy wyniósł 805000 funt., czyli ok. 360000 *kg*

¹⁾ P. amer. firmy Nat. Aniline 1549214.

²⁾ P. amer. 1594805, 1594828.

³⁾ P. amer. 903284, 951047, Sandoz, P. ang. 263192.

barwników bezpośrednich, sprowadzono marki takie jak błękit chloraminowy trwały, fiolet chloraminowy trwały, błękit świetlny, brunat benzowy trwały, szkarłat dwuaminowy 3 B, czerwień chlorantynową 8 BN i t. d. w ilościach od 18000 kg do 7000 kg. Tu wypada wspomnieć o ciekawej produkcji t. zw. barwników SRA, opracowanych przez British Celanese Co specjalnie dla jedwabiu octanowego, sprzedawanych w postaci 10% pasty ze środkiem rozpraszającym, którym jest wysoko-sulfowany olej, np. kwas sulforycynowy. Z tych barwników 25 marek produkowano w Stanach Zjednoczonych. W grupie barwników azowych kwaśnych ustalenie danych statystycznych jest bardzo trudne. Najpoważniejszymi artykułami z grupy azowej była czerń kwasowa 10 B i oranż II. Sprzedaż wynosiła po 1 milj. funt. t. j. po ca 450000 kg. Dalej duży zbyt miały: tartrazyna, pas 2 R i żółcień metanilowa. Co do Niemiec to brak nam szczegółowych danych z działu azowego. Nawiasem zaznaczamy, że w ogólnej światowej produkcji barwników, wynoszącej w r. 1926 około 270 milj. kg Niemcy wyprodukowały około 74 milj. kg. Dane francuskie ściśle określają dział azowy w r. 1926 — import wynosił około 405000 kg, z czego mniej więcej połowa przypada na monoazowe, a połowa na poliazowe. Stanowi to przeszło 30% całego importu barwników. Eksport wyniósł około 450000 kg barwników azowych, z czego poliazowych ca 400000 kg, reszta monoazowych. Powyższe dane podane są w przybliżonych liczbach okrągłych, jako ilustracja roli, jaką posiadają obecnie barwniki azowe na rynku światowym. Dane te nie roszczą sobie bynajmniej pretensji do dokładnej i wyczerpującej statystyki, która wymagałaby specjalnego opracowania.

Zakład Wielkiego Przemysłu Organicznego i Farbiarstwa Politechniki Warszawskiej.

PATENTY POLSKIE

z dziedziny technologii chemicznej 1927 r.

- | | |
|--|------|
| Metal łożyskowy. N. V. Tinkoper Handelsmaatschappij. 1927 r. P. P. 7689. | b 10 |
| Elektroliza. Urządzenie do — y soli metali w celu otrzymania metali i rodników kwasowych oraz cennych składników z rud i materiałów zawierających metale. New Metallurgy Limited, 1927 r. P. P. 7690. | c 2 |
| Przerabianie rud. Sposób — i podobn. surowców, zawierających siarczki cynku i ołowiu. New Metallurgy Limited. 1927 r. P. P. 7764. | c 13 |
| Cynk. Sposób elektrotermicznego wytwarzania — u. Filip Tharaldsen. 1927 r. P. P. 7603. | c 16 |
| Stop panewkowy, zawierający dużo ołowiu i utwardzony ciężkimi metalami. Stanisław Lipiński. 1927 r. P. P. 7902. | b 10 |
| Odsiarczanie (desulfuryzacja) materiałów, zawierających cynk, celem ich przygotowania do wytwarzania cynku. Ernest Badura, Wacław Ryzy i Gilbert W. Wegner. 1927 r. P. P. 7922. | a 33 |
| Stopy. Sposób wyrobu narzędzi ze — ów twardych metali, wytworzonych zapomocą spiekania. F. Krupp A. G. 1927 r. P. P. 7976. | b 17 |
| Metale lotne. Sposób odpędzania — ych. F. Krupp Grusonwerk A. G. 1927 r. P. P. 8063. | a 12 |
| Rudy. Sposób redukowania —. H. Wittek. 1927 r. P. P. 8100. | a 12 |
| Pył lotny. Sposób przygotowania — ego, zawierającego cynk do dalszej przeróbki F. Krupp Grusonwerk A. G. 1927 r. P. P. 8060. | a 34 |
| Chrom. Sposób elektrolicznego wydzielania metalicznego — u. R. Appel. 1927 r. P. P. 8074. | c 12 |

Hutnictwo żelaza.

Kl. 18.

- Piec do obróbki płynnego żeliwa.** Franz Burgers. 1926 r. P. P. 6451. b 8
- Żelazo i stal.** Sposób wyrobu nierdzewiejącego — i. William Johnson. 1926 r. P. P. 6610. b 20
- Stopy.** Sposób wytwarzania — ów żelazo-chromowych. Ezekiel Joel Schackelford i William Bose Dobbin Penniman. 1926 r. P. P. 6675. b 20
- Ładowanie pieców.** Sposób i urządzenie do — żarowych, szczególnie pieców ogrzewanych elektrycznością. A. G. Brown, Boveri u. Cie. 1926 r. P. P. 6611. c 9
- Tlenki żelaza.** Sposób wytwarzania — a Aciéries de Gennevilliers. 1927 r. P. P. 6823. a 1
- Stal specjalna (szybkotnąca)** Poldihütte A. G. 1927 r. P. P. 7409. b 20
- Piec. Poziomy — obrotowy z bezpośrednim opalaniem.** Herman de Meijer. 1927 r. P. P. 7760. a 1
- Żelazo.** Sposób ciągłego wytwarzania — a w stanie stałym z rud. John William Hornsey. 1927 r. P. P. 7759. a 18
- Żeliwo.** Sposób wyrobu — a szarego. H. Hanemann. 1927 r. P. P. 8054. b 1

Chemiczna obróbka metali.

Kl. 48.

- Zwierciadła.** Sposób wyrobu — ł giętkich. Lampen- u. Metallwaren- Fabriken R. Ditmar-Gebr. Brunner A. G. 1926 r. P. P. 6623. b 2
- Środki zmykające.** Sposób otrzymania — ych do wyrobu szkła białego i emalii. Ignatz Kreidl. 1926 r. P. P. 6659. c 1
- Blachy miedziane.** Urządzenie do elektrolitycznego otrzymywania — ych. Marcel André Jullien. 1927 r. P. P. 7228. a 9
- Anody cynkowe do galwanicznego cynkowania drutów.** Groowe u. Welter. 1927 r. P. P. 7796. a 4
- Przedmioty metalowe.** Sposób wytrawiania, odługowywania i płókania — ych. Herbert Monden. 1927 r. P. P. 7797. d 2
- Rdza.** Sposób zabezpieczenia od — y wyrobów żelaznych lub zawierających żelazo. Parker Rust Proof Co. 1927 r. P. P. 7874. d 4
- Metalizowanie.** Sposób — a. Tadeusz Liban. 1927 r. P. P. 7911. b 1
- Cynkowanie.** Sposób ogniowo-płynnego — ia przedmiotów żelaznych. T. Liban. 1927 r. P. P. 7972. b 6
- Rdza.** Środek ochronny od wytwarzania się — y na żelazie. Pommersche Spiritus-Verwerthungs-Genossenschaft eingetragene G. m. b. H. 1927 r. P. P. 8095. d 4

Ozdabianie powierzchni, powłoki.

Kl. 75.

- Bronzowanie.** Przyrządy do — ia przedmiotów. Kommanditges. Hans Mensel & Co. 1927 r. P. P. 7006. c 20
- Powłoki.** Sposób wytwarzania — k, odpornych na działanie kwasów ze sztucznej żywicy lub tym pod. materiałów. C. ten Doornkaat-Koolman. 1927 r. P. P. 7394. c 5

Glin i glinka.

Kl. 12.

- Tlenek glinowy.** Sposób otrzymywania — ego. Aktieselskapet Norsk Aluminium Comp. 1926 r. P. P. 6595. m 5
- Związki glinowe.** Metoda otrzymywania zasadowych — ych. Chem. Inst. Badawczy 1927 r. P. P. 6787. m 7

Wydawca: „Chemiczny Instytut Badawczy“, Warszawa.
Redaktor odpowiedzialny: Prof. Dr. Kazimierz Kling.